

Farben von Titanaten des Freundenbergit-Strukturtyps

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Gerd Bruhn aus Rostock
13. Dezember 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische
und Physikalische Chemie

Farben von Titanaten des Freudenbergit-Strukturtyps

Genehmigte Dissertation von Gerd Bruhn aus Rostock

1. Gutachten: Professor Dr. Barbara Albert

2. Gutachten: Professor Dr. Gerhard Pfaff

Tag der Einreichung: 18. Oktober 2012

Tag der Prüfung: 10. Dezember 2012

Darmstadt — D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Allgemeiner Teil	8
2.1	Synthesemethoden und Nachbehandlung	8
2.1.1	Synthese durch Präzipitation	8
2.1.2	Thermische Nachbehandlung	8
2.2	Methoden zur Charakterisierung	9
2.2.1	Röntgenbeugung	9
2.2.1.1	Beugung als Reflexion an Netzebenen	9
2.2.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	10
2.2.1.3	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	11
2.2.1.4	Verfeinerung von Strukturmodellen auf Basis von Röntgenpulverdaten mit der Rietveld-Methode	12
2.2.1.5	Beugung von Synchrotronstrahlung	13
2.2.2	Bestimmung der Farbeigenschaften im sichtbaren Bereich	14
2.2.3	Bestimmung der Farbe nach CIE $L^*a^*b^*$ und $L^*C^*h^\circ$	14
2.2.4	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	15
2.2.4.1	Differenzthermoanalyse	15
2.2.4.2	Thermogravimetrie	16
2.2.5	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	17
3	Spezieller Teil	18
3.1	Stand der Literatur	18
3.2	Synthese und Charakterisierung von Eisen-Freudenbergit-Verbindungen	20
3.2.1	Synthese von Eisen-Freudenbergit-Verbindungen	20
3.2.1.1	Darstellung durch Präzipitation und Calcinieren	20
3.2.1.2	Versuche zur Verbesserung der Kristallinität von Eisen-Freudenbergit	23
3.2.1.3	Variation des Eisengehalts in Eisen-Freudenbergit	27
3.2.1.4	Substitution des Natrium-haltigen Fällungsmittels bei der Synthese von Eisen-Freudenbergit	28
3.2.1.5	Reduktion mit Formiergas	30
3.2.1.6	Synthese von Eisen-Freudenbergit aus den Oxiden	31
3.2.1.7	Synthese und Kristallisation von Eisen-Freudenbergit unter hydrothermalen Bedingungen	33
3.2.1.8	Synthese und Kristallisation von Eisen-Freudenbergit durch Gasphasentransport	33
3.2.2	Charakterisierung von Eisen-Freudenbergit	35
3.2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von Eisen-Freudenbergit	35

3.2.2.2	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie von Eisen-Freundenbergit	36
3.2.2.3	Rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen von Eisen-Freundenbergit	43
3.2.2.4	Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie	46
3.2.3	Struktur von Eisen-Freundenbergit ($\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$)	48
3.2.3.1	Strukturmodelle für Eisen-Freundenbergit in der Literatur	48
3.2.3.2	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	48
3.2.3.3	Strukturbeschreibung von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	51
3.3	Synthese und Charakterisierung von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	55
3.3.1	Synthese von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	55
3.3.1.1	Darstellung durch Präzipitation und Calcinieren	55
3.3.1.2	Variation des Zinkgehalts in Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	56
3.3.2	Charakterisierung von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	57
3.3.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	57
3.3.2.2	Rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen an einer Zink-haltigen Verbindung vom Freudenbergit-Strukturtyp	57
3.3.3	Strukturbestimmung von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ mittels Pulverdiffraktometrie	60
3.3.3.1	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$	60
3.3.3.2	Strukturbeschreibung von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$	63
3.4	Synthese und Charakterisierung von Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Kupfer-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	65
3.4.1	Darstellung durch Präzipitation und Calcinieren	65
3.4.2	Charakterisierung Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Kupfer-haltiger Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	69
3.4.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Kupfer-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp	69
3.4.2.2	Rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen an Mangan-substituiertem Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp	73
3.4.3	Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) mittels Pulverdiffraktometrie	76
3.4.3.1	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)	76
3.4.3.2	Strukturbeschreibung von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)	83
3.5	Farbe von Verbindungen mit dem Freudenbergit-Strukturtyp, $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)	87
3.5.1	Allgemein	87
3.5.2	Messung der diffusen Reflexion von Verbindungen mit dem Freudenbergit-Strukturtyp, $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)	87

3.5.3	Messungen der Farbe von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) nach CIE $\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ und CIE $\text{L}^*\text{C}^*\text{h}^\circ$ auf Lackkarten	97
-------	--	----

4	Zusammenfassung und Ausblick	100
----------	-------------------------------------	------------

1 Einleitung

Farbe ist überall um uns herum. Sobald wir am Morgen die Augen öffnen, wird wenigstens eine Wand der Wohnung nicht weiß sein. Auch die Blumen, die auf dem Fensterbrett oder auf dem Balkon stehen, erstrahlen in Farben. Sobald wir das Haus zur Arbeit verlassen, sehen wir die Dächer der Häuser, mit unterschiedlichsten Ziegeln gedeckt. Ebenfalls haben die Autos und der gepflasterte Weg, den wir beschreiten, verschiedenste Farben. So ist fast jede Minute des täglichen Lebens mit farbigen Gegenständen oder Organismen durchwirkt.

In der Natur gibt es verschiedene Möglichkeiten, Farbe zu erzeugen. Neben organischen Molekülen, die Licht in einem bestimmten Wellenbereich absorbieren und dadurch farbig erscheinen, gibt es auch anorganische Verbindungen, die farbig sind. Bei diesen Verbindungen kann die Farbigkeit durch verschiedene Mechanismen hervorgerufen werden. Einerseits können in der Verbindung durch das einfallende Licht Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Bei der Relaxation der Elektronen in das Valenzband oder einen Zwischenzustand werden dann wieder Photonen nahe der absorbierten Wellenlänge frei. Ist diese Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband zu groß für die Anregung eines Elektronenübergangs mit sichtbarem Licht, kann durch Dotierung der Verbindung mit einem Donatoratom ein Zwischen-niveau erzeugt werden, von dem dann ein Elektronenübergang möglich ist [1].

Eine weitere Möglichkeit, Farbe in einer anorganischen Verbindung zu erzeugen, ist der Übergang von Elektronen zwischen zwei unterschiedlichen Atomen/Ionen, der durch Licht angeregt wird (Charge-Transfer (CT)). So gibt es den Übergang Ligand - Metall, das heißt wenn etwa ein Metallion von Sauerstoff koordiniert ist, können durch Licht angeregte Elektronen der koordinierenden Atome auf das Metallion übertragen werden (z.B. Chromat-Anion). Charge-Transfer ist auch zwischen zwei Metallionen möglich. So gibt es im Berliner-Blau Eisen in den Oxidationsstufen +2 und +3. Die Farbigkeit der Verbindung entsteht durch den Übergang der Elektronen zwischen den unterschiedlich geladenen Eisen-Ionen. Auch möglich sind durch Licht angeregte Elektronenübergänge von dem koordinierten Metall auf die Liganden. Dies tritt häufig bei Komplexen mit CO-, CN- und aromatischen Amin-Liganden auf (z.B. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (Ferroin)) [1]. Weiterhin können d-d-Übergänge Farbe hervorrufen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass Elektronen, durch Licht angeregt, zwischen zwei d-Orbitalen eines Elements wechseln. Dies geschieht ohne Spinkkehr des Elektrons. Das Element oder die Verbindung, bei der ein d-d-Übergang stattfindet, absorbiert Licht einer bestimmten Wellenlänge. Dadurch erscheint es in der komplementären Farbe. Beispielhaft für einen d-d-Übergang ist das $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, welches durch Anregung mit Licht (500 nm, blaugrün) komplementär blass-violett farbig erscheint [1]. Die schwache Farbe ist auf den verbotenen d-d-Übergang im freien Ti^{3+} zurückzuführen.

Eine in Mineralien häufig vorkommende farbgebende Komponente sind Radikalanionen, die auf Zwischengitterplätzen oder Fehlstellen im Kristallgitter sitzen und durch ihre ungepaarten Elektronen Licht bestimmter Wellenlänge absorbieren können und somit der Verbindung Farbe verleihen, so etwa die blauen S_3^- -Radikalanionen im Lapislazuli [1, 2].

Eine farbige Substanzklasse sind Pigmente. Pigment kommt vom lateinischen “pigmentum”, was soviel wie Farbe oder Schminke bedeutet. Der Begriff wird aber auch für organische färbende Substanzen in Pflanzen- oder Tiergewebe genutzt.

Heutzutage wird der Begriff ‘Pigment’ vorrangig für eine Substanz genutzt, die in einem Anwendungsmedium unlöslich ist und färbende, schützende oder magnetische Eigenschaften besitzt. Sowohl Pigmente als auch Farben gehören zu den Farbmitteln, welche nach der Deutschen Industriennorm (DIN) alle Materialien sind, die färbende Eigenschaften besitzen. Im Gegensatz zu den im Anwendungsmedium unlöslichen Pigmenten sind organische Farbstoffe in Lösungsmitteln löslich.

Historisch gesehen sind anorganische Pigmente bereits seit der frühen Steinzeit bekannt. So wurden schon Höhlenmalereien vor über 30000 Jahren in Südfrankreich, Nordspanien und Nordafrika mit Holzkohle, natürlichem Ocker, Manganbraun und Tonerden ausgeführt. Schon vor über 4000 Jahren wurden natürliches Ocker und andere Pigmente für die Töpferei verwendet und auch gebrannt, um rote und violette Farbtöne zu erzeugen. Bei den Chaldäern wurden schon mit keramischen Pigmenten glasierte Ziegel verwendet. So wurde Calcite, Kalk und Kaolinite als Weißpigmente eingesetzt. In Ägypten und Babylon wurden Mal-, Emaille-, Glas- und Färbetechniken weiterentwickelt. So wurde Ägyptisch-Blau, ein künstlich hergestelltes Calcium-Kupfer-Silicat, bereits im alten Ägypten (ab etwa 2500 v.Chr.) verwendet. Als Schwarzpigmente wurden Antimonsulfid und Bleisulfid genutzt, während Zinnober (HgS) als Rotpigment verwendet wurde. Auch gemahlenes Cobaltglas oder Cobalt-Aluminiumoxide wurden für Blautöne verwendet. Bei den Römern und Griechen wurden nicht viele neue Pigmente entwickelt. Ausnahmen sind Auripigment (As_2S_3 - gold), Realgar (As_4S_4 - rot), Bleirot, Bleiweiß und Verdigris (Kupfer(II)-carbonat/-acetat/-chlorid). In dieser Zeit wurden bestimmte Kalkarten und Tonerden als Weißpigment genutzt.

Vor der Renaissance wurden kaum weitere Farbstoffe und Pigmente entwickelt. Ausnahme sind Neapelgelb (Bleiantimonat) und einige Färbemittel für Kleidung.

Dann, in der Renaissance, verbreitete sich Karminrot (Karminsäuresalz) aus Mexico. Smalt (Cobalt-Silicat - blau), Safflor (Färbediestel - rot) und Cobaltgläser wurden in Europa entwickelt. Im 18. Jahrhundert begann die industrielle Herstellung von Pigmenten. So etwa Berliner Blau, Cobaltblau, Scheeles Grün (Kupferarsenit) und Chromgelb. Dann, im 19. Jahrhundert, kamen Ultramarin, Guignetgrün (Chromhydratgrün), Cobaltpigmente, Eisenoxidpigmente und Cadmiumpigmente hinzu.

Ab dem 20. Jahrhundert wurden Pigmente auch wissenschaftlich untersucht. In den letzten Dekaden kamen Pigmente wie etwa Cadmiumrot, Manganblau, Molybdänrot und gemischte Bismutoxide auf den Markt. Weißpigmente wie etwa TiO_2 und Füllstoffe wie Zinkoxide wurden eingeführt. Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Effektpigmente erhöhen auch deren Bedeutung (Metalleffekt-, Perlglanz-, Interferenzpigmente) [2].

Anorganische Pigmente können nach der chemischen Zusammensetzung, dem Anwendungsgebiet oder nach der Art der Farbeffekte unterteilt werden. Eine übliche Unterteilung findet nach den Farben und Farbeffekten in die in Tabelle 1.1 aufgeführten Gruppen statt.

Tabelle 1.1: Unterscheidung der Pigmente nach Farbe und Farbeffekten [2].

Weißpigmente	nicht selektive Lichtstreuung (z.B. TiO_2 und ZnS -Pigmente)
Buntpigmente	selektive Lichtabsorption und auch selektive Lichtstreuung (Eisenoxid-Pigmente (rot & gelb), Ultramarin, Cobaltblau)
Schwarzpigmente	nicht selektive Lichtabsorption (Eisenoxid-Schwarz, Carbon black)
Effektpigmente	gerichtete Reflektion oder Interferenz
Metall-Effektpigmente	gerichtete Reflektion an meist flachen, parallelen Metall-Pigmentpartikeln (z. B. Aluminium Flakes)
Perlglanzpigmente	gerichtete Reflektion an stark lichtbrechenden, parallelen Plättchen (z.B. TiO_2 auf Glimmer)
Interferenzpigmente	ganze oder teilweise Interferenz (z.B. Eisenoxid auf Glimmer)
Lumineszenzpigmente	Absorption von Strahlung und Abgabe von Licht mit längerer Wellenlänge
Fluoreszenzpigmente	Licht mit längerer Wellenlänge wird sofort nach der Anregung emittiert (z.B. Silber-dotiertes ZnS)
Phosphoreszenzpigmente	Licht mit längerer Wellenlänge wird innerhalb mehrerer Stunden nach der Anregung emittiert (z.B. Kupfer-dotiertes ZnS)

Typische Anwendungsgebiete von anorganischen Pigmenten werden in Lacken (Auto etc.), in Anstrichfarben, in Kunststoffen, in Druckfarben, in der Kosmetik und in Baustoffen (Dachziegel zur Sonnenreflektion) gefunden [2–4].

Durch die vielfältigen Anwendungsgebiete sind die an ein anorganisches Pigment gestellten Anforderungen hoch. So soll ein hohes Deckvermögen, hohe Licht- und Wetterbeständigkeit und gute Farbton- und Temperaturstabilität vorhanden sein. Weiterhin sind Chemikalienbeständigkeit, Lösemittelechtheit und eine gute Verträglichkeit im Anwendungssystem wichtig. Der Farbton sollte auch gut pur oder in Pigmentmischungen anzuwenden sein und das Pigment sollte gegebenenfalls noch weitere positive Eigenschaften wie etwa elektrische Leitfähigkeit, Magnetismus oder Lumineszenz besitzen.

Viele Weiß- und Buntpigmente werden auf dem klassischen Weg der Festkörpersynthese hergestellt. So werden viele Pigmente auf Basis bekannter Verbindung synthetisiert, die üblicherweise sehr stabil sind im Hinblick auf die Anforderungen an ein Pigment (z.B. Rutil, Spinell). Das Nickeltitangelb besitzt die Rutilstruktur, ist zitronengelb und ist eine Verbindung von Rutil mit Dotierung durch Nickel und Antimon [3, 5]. Ebenfalls auf der Rutilstruktur basiert das Chromtitangelb, das ockergelb ist. Hierbei handelt es sich um eine Dotierung durch Chrom und Antimon im Rutil [3, 5]. Beide Pigmente, sowie die Mischung beider, sind in Abbildung 1.1 zu sehen.

Auf Basis der Spinellstruktur werden unter anderem die Pigmente Cobaltgrün $((\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_4)$ und Cobaltblau $(\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4)$ durch Festkörpersynthese hergestellt [2, 5].

Andere Verbindungen haben auch den Vorteil der geringen Löslichkeit in Lösungsmitteln, enthalten aber giftige Komponenten. So etwa das Chromat-gelb $(\text{Pb}(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4)$, welches durch Fällung



Abbildung 1.1: Links = Nickeltitangelb, Rechts = Chromtitangelb, Mitte = Mischung von Nickeltitangelb und Chromtitangelb [3].

der einzelnen Komponenten hergestellt wird [2]. Auch das nicht mehr so häufig verwendete Cadmiumsulfid wird durch Fällung hergestellt, aber dann im Nachgang noch thermisch behandelt [2]. Die Farbigkeit im Cadmiumsulfid basiert auf den Halbleitereigenschaften der Verbindung. Durch die Eindotierung von Selen ist es möglich, den Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband zu beeinflussen. Es werden Farben von gelb bis rot, je nach Selengehalt erhalten. Beide aufgeführten Verbindungen haben aber den Nachteil, dass sie trotz ihrer intensiven Farbe große Mengen giftiger Schwermetalle enthalten, die aufwendig entsorgt werden müssen, um nicht in die Umwelt zu gelangen. Auch Stabilität- und Lösungseigenschaften schränken die Anwendungsgebiete dieser Verbindungen stark ein.

Die Industrie ist stetig auf der Suche nach neuen farbigen Substanzen, die eine gute Deckkraft besitzen, brillante Farben haben und möglichst nicht toxisch, leicht herzustellen und gut zu verarbeiten sind.

Mit Hilfe des sogenannten CIE $L^*a^*b^*$ -Systems und auch des $L^*C^*h^\circ$ -Systems ist es möglich, die Farbigkeit von Pigmenten zu bestimmen und zu vergleichen. Beim $L^*a^*b^*$ -System wird die Farbigkeit einer Substanz in drei Achsen aufgeteilt, eine Helligkeits- und zwei Farbachsen. Durch Messung dieser Parameter ist sowohl eine Qualitätskontrolle der Produktion als auch eine fortlaufende Prüfung und Steuerung der Farbigkeit während der Produktion möglich [2]. Auch das $L^*C^*h^\circ$ -System hat eine Helligkeitsachse, aber es werden noch Farbsättigung (Chroma) und die Farbe im Winkelmaß ($^\circ$) auf einer Sphäre angegeben.

Die Brillianz der Farbe und die Deckkraft von anorganischen Buntpigmenten ist häufig von der Teilchengröße abhängig [2, 4]. Pigmente wie Pseudo-Brookit sind zwar temperaturstabiler als etwa normale Eisenoxide, erreichen aber nicht die Farbigkeit dieser [6].

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung neuer, farbiger, anorganischer Pigmente auf Titanat-Basis, die im Freudenbergit-Strukturtyp kristallisieren [7–9]. Diese sollen auf dem Weg der Copräzipitation der Metallsalze und anschließender Calcinierung hergestellt werden. Es sollen möglichst keine toxischen Substanzen enthalten sein. Sie sollen chemisch und physikalisch stabil und möglichst brilliant farbig sein. Weiterhin sollen die erhaltenen Substanzen hinsichtlich ihrer Struktur, Zusammensetzung, Farbigkeit, Stabilität in verschiedenen Gasen und bei unterschiedlichen Temperaturen charakterisiert und beschrieben werden. Außerdem sollen weitere, alternative Synthesewege besprochen und diskutiert werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthesemethoden und Nachbehandlung

2.1.1 Synthese durch Präzipitation

Für die Synthese der Pigmente vom Freudenbergit-Strukturtyp werden 100 ml deionisiertes Wasser in einem 1 l Becherglas vorgelegt und auf 75 °C erhitzt. Dann werden vorsichtig 10 ml (96 mmol) Titan-tetrachlorid (Merck KGaA, ≥99%) zugegeben. Die milchige Suspension wird mit verdünnter Natronlauge auf pH = 1 gebracht. Im Anschluss wird das zweite Metallchlorid hinzugegeben. Die Lösung wird etwa 30 min bei 75 °C gerührt. Es wird weiter verdünnte Natronlauge zugegeben, bis sich ein pH-Wert von 9-10 einstellt. Bei etwa pH = 7 kommt es schlagartig zur Bildung einer gallertartigen Masse, die durch starkes Rühren wieder in Suspension gebracht werden kann. Die Suspension wird weiter bei 75 °C 120 min gerührt, um die Fällung zu vervollständigen. Der erhaltene Niederschlag wird mit Unterdruck filtriert und dann mit etwa 300 ml deionisiertem Wasser gewaschen. Zum Trocknen wird der erhaltene Filterkuchen etwa 16 h in einen Trockenschrank bei 110 °C an Luft gegeben.

Zur weiteren Verarbeitung wird das getrocknete Fällungsprodukt im Achatmörser homogenisiert.

2.1.2 Thermische Nachbehandlung

Zum Calcinieren, Oxidieren und Reduzieren des präzipitierten Zwischenprodukts wurde ein Zwei-Zonen-Ofen (HZS 12/600) der Firma Cabolite genutzt. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Das Ofenrohr besteht aus Quarzglas (Durchmesser 65 mm) und besitzt an beiden Enden einen Schliff (NS 71/51). Um unterschiedliche Atmosphärenbedingungen während des Heizvorgangs einstellen zu können, ist an eine der Hülisen ein Drei-Wege-Hahn angebracht. Dieser führt einmal zum Inertgas (N₂) und andererseits zum Reaktionsgas (Formiergas (95% N₂/5% H₂) oder O₂). Mit Hilfe einer Temperaturregelung können verschiedene Heizraten und Haltezeiten bei bestimmten Temperaturen programmiert werden. Der Volumenstrom der verwendeten Gase wird mit Schwebekörper-Durchflussmessgeräten (V100-140/E) der Firma Vögtlin Instruments AG, Schweiz gemessen. Mit Hilfe von mitgelieferten Durchflusstabellen ist es möglich, den Volumenstrom für 0,5 bar Überdruck einzustellen. Standardmäßig wurde ein Betriebsfluss von etwa 25 bis 30 l/h Inert- oder Reaktionsgas eingestellt. Die Temperatur wurde mit 15 °C pro Minute auf 800 °C aufgeheizt und mehrere Stunden gehalten. Dann wurde wieder mit 15 °C pro Minute auf Raumtemperatur abgekühlt. Wenn Formiergas verwendet wurde, wurde bis zum Erreichen von 800 °C das Ofenrohr mit Stickstoff gespült.

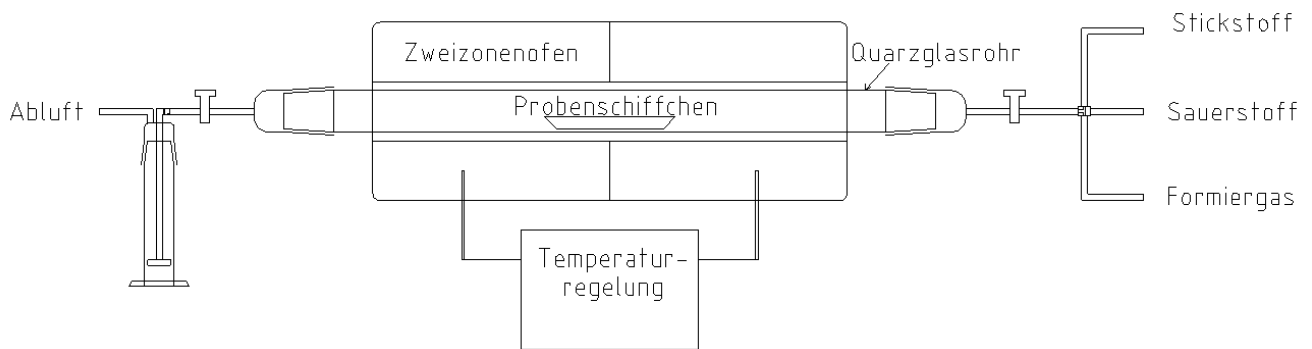


Abbildung 2.1: Schema des Versuchaufbaus.

2.2 Methoden zur Charakterisierung

2.2.1 Röntgenbeugung

2.2.1.1 Beugung als Reflexion an Netzebenen

Ein Kristall ist ein Körper, der in allen drei Dimensionen periodisch aufgebaut ist. Die Struktur von Einkristallen oder kristallinen Pulvern kann mit Hilfe der Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Dies ist möglich, da die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung in der gleichen Größenordnung liegt wie die Atom- bzw. Netzebenenabstände d im Kristall. Dadurch ist die Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter möglich. Eine übliche Wellenlänge für Röntgenbeugungsuntersuchungen ist z. B. die Strahlung einer Kupferröhre (154 pm). Formal kann die Beugung am Kristallgitter als Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar im Kristall beschrieben werden. Ein Reflex kann beobachtet werden, wenn für einen Winkel θ die Bragg-Gleichung erfüllt ist (Abbildung 2.2):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

$$(n = 1, 2, 3, \dots)$$

Die gebeugten Strahlen können mit einem röntgenstrahlsensitiven Detektor aufgezeichnet werden. Die Lage einer Netzebenenschar wird mit Hilfe der Miller'schen Indizes (hkl) angegeben. Aus den Netzebenenabständen d können mit Hilfe der Bragg-Gleichung die Gitterparameter berechnet werden.

Exemplarisch für das kubisches Kristallsystem gilt:

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.2)$$

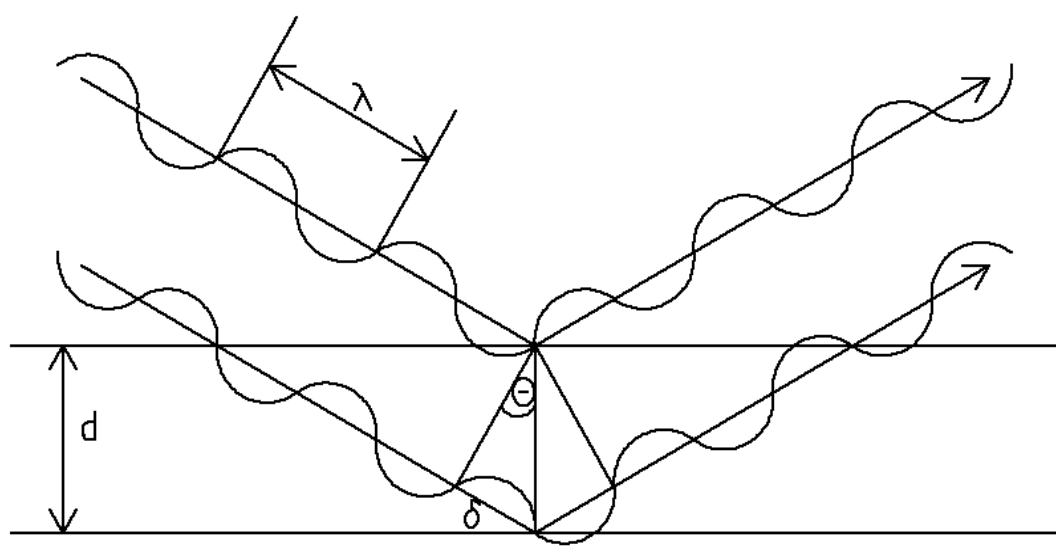


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion.

2.2.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

In einem kristallinen Pulver liegen viele kleine Kristallite in statistischer Orientierung vor. Zur weiteren statistischen Mittelung wird die Pulverprobe senkrecht zum Röntgenstrahl rotiert. Dadurch befindet sich eine große Zahl dieser Kristallite in einer Position, in der für spezifische Netzebenenscharen die Bragg-Gleichung erfüllt ist. Die Signalkegel werden entlang einer Achse von einem röntgenstrahlsensitiven Detektor detektiert. Aus der Lage und Intensität der Reflexe ist es unter anderem möglich, mit Hilfe von Datenbanken bekannter Substanzen (z. B. Powder Diffraction File Database - PDF, International Centre for Diffraction Data [10]) Rückschlüsse auf die Identität und Reinheit der enthaltenen kristallinen Phasen zu ziehen. Es ist aber auch möglich, auf Basis der Pulverdaten neue Substanzen strukturell zu charakterisieren.

Kristalline Pulver wurden entweder in Lindemann-Kapillaren oder auf röntgenamorphem Klebefilm präpariert. Diese wurden dann auf einem justierbaren Probenhalter befestigt und auf dem Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Abbildung 2.3) vermessen ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 154,18 \text{ pm}$, Germanium-[111]-Monochromator). Zur Intensitätsmessung wurde ein ortsempfindlicher Detektor verwendet (Position Sensitive Detector - PSD).

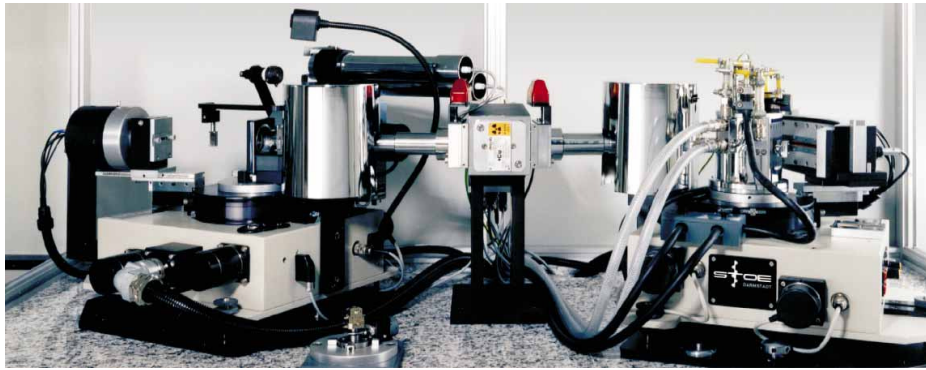


Abbildung 2.3: Zwei Pulverdiffraktometer STADI P [11].

2.2.1.3 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Messung bei erhöhter Temperatur kann die Probe in Quarzglas-Lindemann-Kapillaren präpariert werden. Diese werden dann in eine drehbare Halterung gegeben, sodass sich der untere Teil (etwa 2-3 cm) in einem Graphit-Heizelement (siehe Abbildung 2.4) befindet. Dieses Element kann mit Hilfe von elektrischer Spannung auf bis zu 800 °C geheizt werden. Zur Temperaturkontrolle ist der Ofen wassergekühlt und kann mit dem Computerprogramm der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (WinXPow) geregelt werden. In der Mitte des Heizelements ist eine Bohrung, durch die der Röntgenstrahl die beheizte Probe trifft. Die Form der Bohrung ist so gewählt, dass die gebeugten Röntgenstrahlen nicht vom Ofenmaterial absorbiert werden. Die Kühlhaube besitzt auch einen Öffnungsschlitz auf gleicher Höhe wie der Ofen, sodass die gebeugte Strahlung von einem ortsempfindlichen Detektor registriert werden kann. Mit Hilfe der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie können neben der Aufweitung der Elementarzellen bei höherer Temperatur auch Phasenumwandlungen beobachtet werden. Auch ist die Zersetzung von kristallinen Phasen mit dieser Methode zu beobachten.

Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an einem Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 70,93 \text{ pm}$, Germanium-[111]-Monochromator) mit einem ortsempfindlichen Detektor und dem in Abbildung 2.5 gezeigten Ofen, angefertigt.



Abbildung 2.4: Heizelement für den Ofen des Pulverdiffraktometers STADI P der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.



Abbildung 2.5: Ofen für das Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.

2.2.1.4 Verfeinerung von Strukturmodellen auf Basis von Röntgenpulverdaten mit der Rietveld-Methode

Die Verfeinerung von Strukturmodellen auf Basis von Röntgenpulverdaten wird nach ihrem Entwickler Hugo Rietveld benannt [12]. Mit der Rietveld-Methode können Diffraktogramme, die mit Neutronen- oder Röntgenstrahlung aufgenommen wurden, analysiert werden. Dazu werden die Reflexmuster (Höhe, Weite, Position der Reflexe) mathematisch angepasst. Mit Hilfe der geringsten Fehlerquadrat-Methode wird das für ein gegebenes Modell berechnetes Diffraktogramm an das gemessene Diffraktogramm angepasst. Dieser Vorgang wird unter Variation der Gitterparameter, der Strukturparameter und der instrumentellen Parameter so oft wiederholt, bis das gemessene Diffraktogramm mit dem berechneten möglichst gut übereinstimmt und die Differenz für jeden Wert 2θ möglichst klein ist. [13]

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Anpassung von Pulverdiffraktogrammen das Programm TOPAS 4.2 [14] der Firma Bruker AXS genutzt.

Zur Auswertung wird zunächst das gemessene Diffraktogramm eingelesen. Nun werden gerätespezifische Parameter (Wellenlänge, Messgeometrie, LP-Faktor) eingegeben. Im Anschluss

wird ein Polynom geeigneter Größe gewählt, um den Untergrund der Messung möglichst genau anzupassen. Dann gibt man, sofern vorhanden, die Literaturdaten der bekannten Verbindung ein. Sind diese nicht vorhanden, kann auch ein Datensatz für die Struktur angelegt werden. Nachdem eine Profilfunktion für die anzupassenden Reflexe gewählt wurde (üblicherweise eine pseudo-Voigt Funktion), werden zuerst die Gitterparameter freigegeben und verfeinert. Sind die Reflexe hinreichend genau angepasst, wird der Nullpunkt des Diffraktogramms freigegeben und verfeinert. Nachdem sowohl die Gitterparameter als auch der Nullpunkt bestimmt sind, werden diese Parameter bei den folgenden Schritten konstant gehalten. Dann werden die nicht-speziellen Lagen der Atome freigegeben und verfeinert. Im Anschluss werden abwechselnd Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter der einzelnen Atome verfeinert. Stets sollten entweder nur die Besetzungsfaktoren oder der Auslenkungsparameter der Atome verfeinert werden, da die Werte korrelieren und es sonst zu nicht erwünschten, physikalisch unsinnigen Ergebnissen kommen kann.

Um die Güte der Verfeinerung beurteilen zu können, gibt das jeweilige Programm (z.B. TOPAS) Gütefaktoren aus. So ist der R_{wp} -Wert ein gewichteter Wert, der aussagt, wie gut die gemessenen Daten mit den gegebenen Parametern angepasst werden konnten. Gewichtet heißt in diesem Fall, dass der Untergrund der Messung mit in den Gütefaktor einberechnet wird. Der R_{exp} -Wert gibt die gewichtete Güte der gemessenen Daten an. Weiterhin gibt es noch den R_p -Wert bei dem nur die beobachteten Intensitätsprofile der Anpassung gewertet werden [15, 16].

2.2.1.5 Beugung von Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung bezeichnet die elektromagnetische Strahlung, die tangential zur Bewegungsrichtung von relativistischen Teilchen (Elektronen oder Positronen) entsteht, wenn diese durch ein Magnetfeld abgelenkt werden. Sie bietet eine bessere Auflösung, mehr Intensität und dadurch ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis als klassische Röntgen-Röhrenstrahlung.

In dieser Arbeit wurde das Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 am HASYLAB/DESY genutzt. Die Quelle der Synchrotronstrahlung ist der Speicherring DORIS III. In diesem werden Positronen mit einer Energie von 4,45 GeV gespeichert. Es werden zwischen zwei und fünf Positronen-Pakete gleichzeitig im Ring gespeichert. Die Strahlungstromstärke beträgt 140 mA, der Ring hat einen Umfang von 292,2 m. Das Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 ist etwa 40 m von der Beugungs-Magnet-Quelle entfernt. Diese Magnete besitzen eine Stärke von 1,22 Tesla und die kritische Photonenenergie beträgt 16,04 keV (maximaler Fluss). Der Strahl ist etwa 0,8 auf 3,5 mm groß und wird mit einem Gold- und einem Platin-beschichteten Spiegel fokussiert. Als Monochromator wird Silicium-(111) verwendet. Zur Detektion von Beugungssignalen wird ein NaI-Punktdetektor mit vorgeschaltetem Germanium-(111)-Analysator verwendet. Im Natriumiodid-Einkristall werden bei Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung Elektronen aus dem Kristall geschlagen. Diese regen beim Durchqueren des NaI-Szintillationskristalls die Abgabe von Photonen an. Diese Photonen werden an einem Photomultiplier detektiert und dort in ein elektrisches Signal umgewandelt. Desweiteren kann auch ein OBI-Flächendetektor (Ortsfest auslesbarer Bildplattendetektor) mit gekrümmter Oberfläche [17–19] genutzt werden. Mit dieser eindimensionalen Bildplatte können die in Debye-Scherrer-Geometrie erhaltenen Pulverdiffraktogramme schnell aufgezeichnet und auch schnell ausgelesen werden. Die Wellenlänge der Strahlung kann mit Hilfe der Spiegel und Monochromatoren in einem Bereich von etwa 54 bis 240 pm je nach Bedarf eingestellt werden. Der Photonenfluss liegt bei etwa 10^8 sec^{-1} . Die bezüglich der Wellenlänge einstellbare Synchrotronstrahlung liegt im Bereich von handels-

üblichen Röntgenquellen (z. B. Mo 70,93 pm, Cu 154,4 pm), ist aber viel intensiver und bietet mit den eingesetzten Monochromatoren und Spiegeln eine bessere Auflösung.

2.2.2 Bestimmung der Farbeigenschaften im sichtbaren Bereich

Wird eine Pulverprobe von elektromagnetischer Strahlung getroffen, finden eine Vielzahl von Prozessen, wie etwa Absorption, Brechung und Reflexion an der Probenoberfläche statt.

Zur Bestimmung der Farbeigenschaften im sichtbaren Bereich wird bei einer matten, pulverförmigen Substanz die diffuse Reflexion gemessen. Aus den Messwerten kann dann über die Kubelka-Munk-Beziehung [20,21], die einen linearen Zusammenhang zwischen Absorption und diffuser Reflexion herstellt, ein Absorptionsdiagramm berechnet werden (siehe Gleichung 2.3).

$$F = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (2.3)$$

F = Farbstärke (Kubelka-Munk-Faktor/KM-Faktor)

K = Absorptionsmodul der Probe

S = Streumodul der Probe

R_{∞} = relatives Reflexionsvermögen einer optisch unendlich dicken Probe

Die Gleichung gilt nur für optisch unendlich dicke Proben, die auch nur gering absorbieren. Um Messungen zu reproduzieren und vergleichen zu können, sollte das Streumodul S konstant sein. S hängt von Teilchengröße, Packungsdichte und Homogenität der Probe ab.

Die diffuse Reflexion (R_{∞}) wird in den Kubelka-Munk-Faktor umgerechnet und gegen die Wellenlänge in Elektronenvolt aufgetragen. Aus der Anpassung der Steigung der Kubelka-Munk-Auftragung kann dann die Bandlücke bestimmt werden [22]. Diese Art der Auftragung eignet sich nur für Substanzen, die entweder eine direkte oder indirekte Bandlücke aufweisen. Je nach Art der Bandlücke wird der Kubelka-Munk-Faktor anders berechnet [23, 24]. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung ist es ebenfalls möglich, aus der diffusen Reflexion von gemessenen Pulverproben ein Absorptionsdiagramm zu erhalten und dieses entsprechend auszuwerten [23–25]. Um die Absorptionsbanden besser zu erkennen, wird der KM-Faktor logarithmiert und gegen die Wellenzahl aufgetragen. Die lokalen Maxima im Absorptionsspektrum zeigen an, welche Farben absorbiert wurden. Somit werden Aussagen über die Farbeigenschaften der Probe und die Koordination der Chromophore in der Kristallstruktur erhalten.

Die diffuse Reflexion wurde mit einem Lambda 900 UV/Vis/NIR Spektrometer (PerkinElmer) mit 150 mm Ulbricht-Kugel und Lambda 950 UV/Vis/NIR Spektrometer (PerkinElmer) mit 150 mm Ulbricht-Kugel gemessen.

2.2.3 Bestimmung der Farbe nach CIE $L^*a^*b^*$ und $L^*C^*h^{\circ}$

Um die Farbigkeit verschiedener Stoffe miteinander vergleichen zu können, wurde das sogenannte CIE $L^*a^*b^*$ System (Commission Internationale de l'Éclairage - Internationale Beleuchtungskommission) [26] eingeführt. Dabei bilden L^* , a^* und b^* jeweils Koordinaten in einem dreidimensionalen Koordinatensystem.

Die L^* -Achse gibt die Helligkeit an, bei der der Wert Null schwarz und der Wert 100 weiß entspricht, Zwischenfarbtöne sind nicht-bunte Grautöne.

Die a^* -Achse ist die Rot-Grün-Achse. Je größer der $-a$ -Wert ist, desto grüner, und je größer der $+a$ -Wert ist, desto roter ist die Substanz. Die Skala der a^* -Achse läuft von -150 bis +100.

Mit der b^* -Achse wird der Blau-Gelb-Anteil einer Substanz beschrieben. So ist $-b$ der Blau-Wert und $+b$ der Gelb-Wert. Die Skala der b^* -Achse geht von -100 bis +150 [2, 27].

Im Gegensatz zu anderen Systemen der Farbbestimmung orientiert sich das $L^*a^*b^*$ System an der physiologischen Wahrnehmung von Farbabständen, also der Unterscheidung von ähnlichen Farben durch das menschliche Auge.

Eine weitere Möglichkeit ist die Messung der $L^*C^*h^\circ$ -Werte. Dabei gibt die L^* -Achse auch die Helligkeit an, bei der der Wert Null schwarz und der Wert 100 weiß entspricht. Der C^* -Wert gibt die Chroma (Sättigung) an. Beim Wert Null ist die Farbe ungesättigt und der Wert 100 entspricht voller Sättigung (reine Farbe). Der h° -Wert gibt den Farbton auf einem Farbkreis an, der mit Winkelmaß gemessen wird. Dabei steht 0° für rot, 90° für gelb, 180° für grün und 270° für blau [2, 26, 27]. Die Pigmente wurden auf Standard-Lackkarten mit einem Chromameter CR-400 von Minolta gemessen. Die Messgeometrie dieses Geräts ist diffuse Beleuchtung/ 0° Beobachtung mit Glanzeinschluss. Als Weiß-Standard wurde die Weißkalibrierfläche CR-A43 der Firma Minolta verwendet.

2.2.4 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

2.2.4.1 Differenzthermoanalyse

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) (siehe Abbildung 2.6) wird in einem Ofen die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe gemessen. Wenn sowohl bei der Probe als auch bei der Vergleichsprobe die Wärmeübergänge und -kapazitäten annähernd gleich sind, werden beide Proben gleich schnell erwärmt und die Temperaturdifferenz ist Null.

Wird während des Heizvorgangs des Ofens durch Reaktion oder Phasenumwandlung in der Probe Wärme frei oder verbraucht oder ändert sich die Wärmekapazität der Probe, kommt es zu einer Temperaturdifferenz. Dadurch ändert sich der Wärmestrom vom Ofen zur Probe. Dies ermöglicht Aussagen über den Reaktionswärmestrom. Es kommt zu charakteristischen Änderungen der Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve [28].

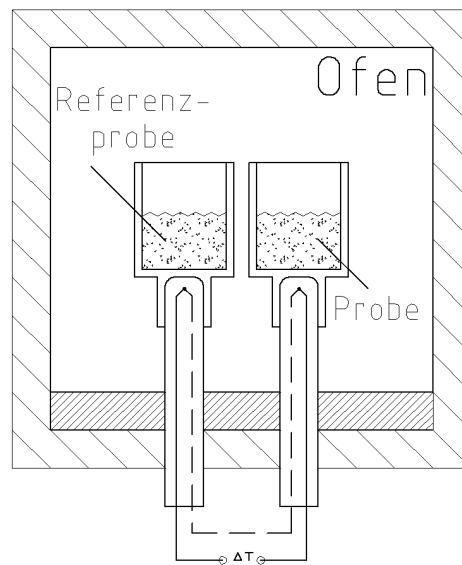


Abbildung 2.6: Schematische Zeichnung eines Gerätes für die DTA.

2.2.4.2 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) (siehe Abbildung 2.7) misst ein Gerät während eines Heiz-/ Abkühlvorgangs kontinuierlich das Gewicht einer Probe. Eine Massenänderung der Probe kann durch viele chemische und physikalische Prozesse erklärt werden (z.B. Oxidation, Zersetzung, Verdampfen). Durch Normierung auf die Ausgangsmasse können Rückschlüsse auf den jeweiligen Prozess gezogen werden [28].

In dieser Arbeit wurde ein kombiniertes DTA/TG-Gerät genutzt (Netzsch STA 409 EP). Tiegelmaterial war Korund und es wurde an Luft gemessen. Durch den apparativen Aufbau ist es möglich, gleichzeitig die Thermogravimetrie und die Differenzthermoanalyse durchzuführen.

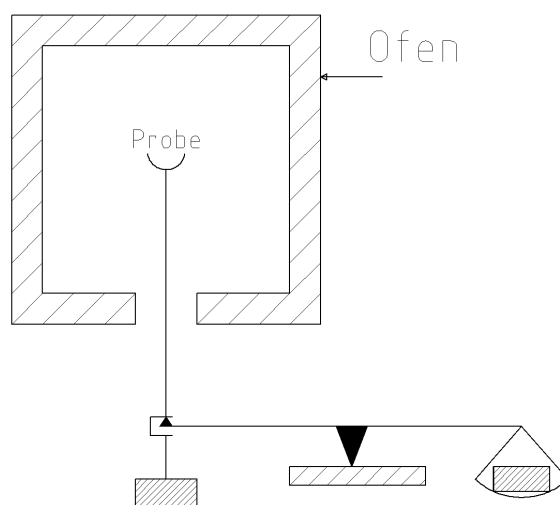


Abbildung 2.7: Schematische Zeichnung eines Gerätes für die TG.

2.2.5 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) ist es möglich, Teilchen im Mikrometerbereich stark zu vergrößern und abzubilden. Dazu wird mit Hilfe einer Glühkathode (Wolfram oder Lanthanhexaborid) und einer Beschleunigungsanode ein Elektronenstrahl erzeugt und die Elektronen beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung beträgt zwischen 1 und 30 keV. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe elektromagnetischer Linsen fokussiert und durch Ablenkspulen über eine Probe "gerastert". Beim Auftreffen des Strahls auf die Probe kommt es zu einer Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen der Probe. Es werden Sekundärelektronen (SE) erzeugt. Diese haben nur eine Energie von wenigen eV. Daher sind auch nur SE aus den obersten Schichten der Probe detektierbar. Mit Hilfe der detektierten SE ist es möglich, ein Bild des "gerasterten" Objekts zu erzeugen.

Sind die Proben nichtleitend, ist es sinnvoll, sie mit einer leitenden Schicht (meist Gold, Platin oder Graphit) zu bedampfen. Das verhindert eine Aufladung der Probe und damit eine verschlechterte Detektion der SE (schlechteres Bild).

Um Elementverteilungen oder die Zusammensetzung eines Teils der Probe zu bestimmen, kann Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) angewendet werden. Dabei werden durch die beschleunigten Elektronen des Elektronenstrahls Atomkern-nahe Elektronen der Probe herausgeschlagen. Dann relaxieren Atomkern-ferne Elektronen auf die energetisch tiefer liegenden Orbitale und emittieren dabei für das Element charakteristische Röntgenquanten. Für viele Elemente sind verschiedene Relaxationswege mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit möglich. Dadurch entstehen charakteristische Signalmuster für die einzelnen Elemente mit unterschiedlich intensiven Signalen, die von einem geeigneten Detektor detektiert werden. Die Signale können dann manuell oder mit einer Software den entsprechenden Elementen zugewiesen und ausgewertet werden.

Für die Messungen wurde das Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM-6400 mit Oxford EDS-Detektor verwendet.

3 Spezieller Teil

3.1 Stand der Literatur

In der Literatur wird Freudenbergit, zunächst als $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_7\text{O}_{18}$ bezeichnet, erstmals 1961 von G. Frenzel [7] erwähnt. Er beschreibt ein am Katzenbuckel im Odenwald neu gefundenes Mineral. Weiterhin gibt er eine hexagonale Elementarzelle von $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_7\text{O}_{18}$, bestimmt aus Pulverdiffraktometriedaten an. McKie [8] berichtete die Zusammensetzung und Metrik der von Frenzel gefundenen Probe zu $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ mit $a = 1230,5 \text{ pm}$, $b = 382,2 \text{ pm}$, $c = 650,0 \text{ pm}$ und $\beta = 107,30^\circ$ (monoklin, Raumgruppe $C2/m$, Nr. 12). McKie nutzte dafür ein Konzentrat aus Einkristall-Körnern, die er aus einer Probe, die ihm von Frenzel zur Verfügung gestellt wurde, präparierte. Andersson et al. [29] beschreiben eine natriumdefizitäre Titanbronze ($\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$), von deren Struktur die des Freudenbergits abgeleitet werden kann. Hierbei wird bis zu einem Viertel der beiden kristallographischen Titanatompositionen statistisch von einem anderen zwei-, drei- oder vierwertigen Metall besetzt. Ist dieses Metall Eisen, wird von Freudenbergit gesprochen. Dies wurde von McKie et al. [30] bestätigt.

Bayer et al. [31] geben 1965 mehrere Freudenbergitartige Verbindungen an, die durch Festkörperreaktionen aus TiO_2 , Na_2O und M_xO_y ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) hergestellt wurden. Eine weitere Charakterisierung oder auch die Gitterparameter und Nebenphasen werden nicht angegeben. Sie stellen allerdings fest, dass, wenn statt Natrium Kalium verwendet wird, eine andere Struktur entsteht (Priderit-Typ).

Safiullin et al. [32] beschreiben eine Natrium-Ferrit-Phase ($\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$), die dem Freudenbergit ähnelt. Diese entsteht bei der Reaktion von Ilmenit mit Natriumcarbonat und besitzt ein variables Titan-zu-Eisen-Verhältnis.

Von Ishiguro et al. [9] wird 1978 Freudenbergit erstmals hydrothermal aus elementarem Eisen und TiO_2 in konzentrierter Natronlauge hergestellt. Es werden schwarze, flache Kristalle erhalten und Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die Elementarzelle wird im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12), $a = 1226,7(6) \text{ pm}$, $b = 382,3(5) \text{ pm}$, $c = 648,3(3) \text{ pm}$ und $\beta = 107,16(5)^\circ$ bestimmt. Die erhaltene Formel ist $\text{Na}_2(\text{Fe}_{1,08}\text{Ti}_{2,92})(\text{Fe}_{0,92}\text{Ti}_{3,08})\text{O}_{16}$.

Im Jahre 1979 wurde von Ringwood et al. [33] vorgeschlagen, dass radioaktive Abfälle in synthetischen Steinen (SYNROC - synthetic rock) gelagert werden könnten. Diese wären chemisch und physikalisch stabiler als die verwendeten glasartigen Verbindungen und - wenn standardisiert - auch einfacher zu handhaben und zu lagern. So könnte schwach radioaktiver SYNROC in geeigneten Lagerstätten auch ohne schützende Verkleidung durch Schutzbehälter gelagert werden. Eventuell könnte eine spätere Umlagerung stattfinden und die Gefahr des Auslaugens der radioaktiven Bestandteile durch eintretendes Grundwasser bestünde nicht.

Vor allem bei der Aufarbeitung von Brennstäben fällt durch das Neutralisieren der stark sauren Lösungen mit Natronlauge stark radioaktiver, Natrium-haltiger Abfall an. Um diesen sicher nach Verdampfen des Lösungsmittel zu lagern, wurden verschiedene SYNROC-Phasen beschrieben und in Modell-Systemen untersucht. So lässt sich mit SYNROC-C [34] in die darin enthaltene Perovskit-Phase bis zu 2 wt% Na_2O einbauen, wenn Seltenerdelemente zugesetzt werden. Als weitere stabile Phase zum Einbau von Natrium wurde Aluminium-Freudenbergit untersucht

[35,36]. Es konnte gezeigt werden, dass es kompatibel zu anderen in SYNROC enthaltenen Phasen ist, und dass bei sogenannten Leaching-Tests Natrium so gut wie nicht herausgelöst wird, selbst bei erhöhten Temperaturen. Weiterhin ist Aluminium-Freudenbergit stabiler als Quarz gegenüber ionisierender Strahlung. Quarz dient dabei als Modell für eine glasartige Verbindung. Im Rahmen einer Bachelor-Thesis [37] wurde versucht, auch andere Übergangsmetalle wie Molybdän und Wolfram in Freudenbergit einzubauen. Dies gelang aber weder auf dem Weg der Copräzipitation noch durch Festkörperreaktionen.

Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichungen [20, 21] ist es möglich, aus der diffusen Reflexion von gemessenen Pulverproben ein Absorptionsdiagramm zu erhalten und dieses entsprechend auszuwerten [23–25]. In der Literatur wurden schon einige gemischten Metalltitanate auf ihre Farbigkeit hin untersucht. So wurde 2007 von Dondi et al. [6] Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5) auf seine Farbeigenschaften hin untersucht und mit kommerziell erhältlichen Eisenoxidpigmenten verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Farbeigenschaften von Pseudo-Brookit nicht so gut sind wie die der reinen Eisenoxidpigmente. Zudem variieren auch die Phasen je nach Synthesetemperatur und Zusammensetzung [6]. Schmitz-DuMont und Reinen [25, 38, 39] haben in ihren Arbeiten in den 1960er Jahren die Farbeigenschaften von Nickel in gemischten Metall-Titan-Oxiden untersucht. Dabei wurde die Ursache der Farbigkeit im NiTiO_3 und $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, in denen Nickel oktaedrisch koordiniert ist, mit einem Charge-Transfer-Prozess erklärt. Gleiches gilt für CoTiO_3 . Laut Schmitz-DuMont wird die Hauptabsorptionsbande durch den Einbau eines farbgebenden Kations in das Wirtsgitter durch Aufweitung des Gitters in Richtung infrarot verschoben [38, 39].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp, abgesehen vom Eisen-Freudenbergit, strukturell nicht in der Literatur beschrieben sind. Ebenfalls gibt es keine Untersuchung der Farbeigenschaften dieser potenziellen, anorganischen Pigmente.

3.2 Synthese und Charakterisierung von Eisen-Freudenbergit-Verbindungen

3.2.1 Synthese von Eisen-Freudenbergit-Verbindungen

3.2.1.1 Darstellung durch Präzipitation und Calcinieren

Unterschiedliche Eisen-Freudenbergit-Proben wurden gemäß der allgemeinen Vorschrift zur Synthese durch Präzipitation (Kap. 2.1.1) aus 9 bis 10 ml (81 bis 96 mmol) Titan(IV)-chlorid (Merck KGaA, $\geq 99\%$) und zwischen 0,672 g und 6,892 g (2,5 bis 25,5 mmol) Eisen(III)-chlorid Hexahydrat (Merck KGaA, $\geq 99\%$) mit verdünnter Natronlauge (40 g NaOH (Merck KGaA, p.A.) in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst) in deionisiertem Wasser zügig präzipitiert. Die homogenisierte, bei 110 °C 16 h getrocknete Probe wurde im Korund-Tiegel in das Quarzglas-Rohr des Ofens gegeben und entweder an Luft oder im Sauerstoff-Strom calciniert. Das Standard-Temperaturprogramm bestand aus Aufheizen mit 15 °C/min auf 800 °C, dem Halten der Temperatur für 8 h und anschließendem Abkühlen mit 15 °C/min auf Raumtemperatur. Im Anschluss wurde das Pulver mit deionisiertem Wasser gewaschen, um noch vorhandenes NaCl auszuwaschen. Das Produkt wurde dann nochmals im Trockenschrank über Nacht getrocknet.

Tabelle 3.1 zeigt die präzipitierten Eisen-Freudenbergit-Proben, die durchgeführten thermischen Behandlungen und die angewandten Charakterisierungsmethoden. Als Präzipitat wurden mehrere Gramm erhalten. Die weitere thermische Behandlung wurde mit jeweils etwa 0,5 g bis 1 g durchgeführt. So war es möglich, mit einem Präzipitat mehrere Versuche durchzuführen.

Tabelle 3.1: Übersicht der Eisen-Freudenbergit-Ansätze.

Probe	n(Ti) in mmol	n(Fe) in mmol	Bemerkungen	Charakterisierungsmethoden
31-ox	80	2,5	Calcinierung bei 800 °C 60 min an Luft	Pulverdiffraktometrie REM/EDS diffuse Reflexion
32-ox	80	5	Calcinierung bei 800 °C 300 min an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion
32-red	80	5	gleiches Präzipitat wie 32-ox; 30 min Formiergas (30 l/min), 700 °C	Pulverdiffraktometrie
32-red-ox	80	5	32-red als Ausgangssubstanz, Oxidation bei 800 °C 300 min an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion
34-ox	80	26	Calcinierung bei 800 °C 300 min an Luft	Pulverdiffraktometrie

Probe	n(Ti) in mmol	n(Fe) in mmol	Bemerkungen	Charakterisierungs- methoden
34-red	80	26	gleiches Präzipitat wie 34-ox; 30 min Formiergas (30 l/min), 700 °C	Pulverdiffraktometrie
37-ox	80	13	Calcinierung bei 800 °C 120 min an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion
38-ox	80	26	Reproduktion von 34-ox; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion
39-ox	80	16	Calcinierung bei 800 °C 6 h an Luft	Pulverdiffraktometrie
41-ox	80	26	Reproduktion von 34-ox und 38-ox bei Variation der Präzipitation Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft; Variation der Dauer der Calcinierung	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion Hochtemperatur- Pulverdiffraktometrie REM/EDS,DTA/TG Synchrotronpulver- diffraktometrie
SB7-ox	91	31	Präzipitation in 50% H ₂ O / 50% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB8-ox	91	30	Präzipitation in 75% H ₂ O / 25% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB9-ox	91	30	Präzipitation in 25% H ₂ O / 75% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB25-ox	45,5	11	Präzipitation in Ethanol Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
FP-2	82	14	Präzipitation mit KOH	Pulverdiffraktometrie
FP-3	8,6	2,9	Feststoffreaktion aus TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ und NaCO ₃	Pulverdiffraktometrie
FP-3a	8,6	2,9	Feststoffreaktion aus TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ und NaCO ₃	Pulverdiffraktometrie

Probe	n(Ti) in mmol	n(Fe) in mmol	Bemerkungen	Charakterisierungsmethoden
FP-4	82	14	Präzipitation mit NH_3	Pulverdiffraktometrie
FP-8	82	14	Präzipitation mit Ca(OH)_2	Pulverdiffraktometrie
FP-9	82	14	Präzipitation mit LiOH	Pulverdiffraktometrie

3.2.1.2 Versuche zur Verbesserung der Kristallinität von Eisen-Freudenbergit

Durch Verlängerung der thermischen Nachbehandlung wurde versucht, die Kristallinität der calcinierten Eisen-Freudenbergit-Proben zu erhöhen. Die frisch präzipitierten Proben sind nach der Trocknung röntgenamorph.

In Tabelle 3.2 sind die gewählten Temperaturen und die jeweilige Dauer des Calcinierens aufgeführt. Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch das Röntgenpulverdiffraktogramm einer 96 h an Luft calcinierte Probe und einer 25 Tage calcinierten Probe. Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Variationen wurden an einer Probe aus 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mit einem Ti:Fe-Verhältnis von 3:1 durchgeführt, die nach dem Standard-Calciniervorgang keine Nebenphasen aufwies.

Tabelle 3.2: Thermische Behandlung von Eisen-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

Probe	Temperatur	Zeit	Gasstrom
41-ox	800 °C	6 h	Luft
41-ox-100h	800 °C	96 h	Luft
41-ox-190h	800 °C	192 h	Luft
41-ox-LT25	800 °C	25 d	Luft
41-ox-LT60	800 °C	60 d	Luft
41-ox-O2-100h	800 °C	96 h	O ₂ -Strom (ca. 30 l/h)

Es ist kein Unterschied zwischen den beiden Pulverdiffraktogrammen von Probe 41-ox-100h und 41-ox-LT25 erkennbar. Beide Proben wurden auf die selbe Weise auf dem Film für die Röntgenbeugung präpariert und auch die Messbedingungen wurden gleich gewählt. Da nicht nur die Position, sondern auch die Höhe und Breite der gemessenen Reflexe gleich sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Partikelgrößenverteilung unverändert ist und es zu keiner weiteren Kristallisation der Eisen-Freudenbergit-Partikel gekommen ist.

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift für die Fällung wurden verschiedene Versuche unternommen, durch Variation der einzelnen Schritte bei der Fällung die Kristallinität der Proben zu erhöhen und phasenreine Proben zu erhalten.

In Tabelle 3.3 sind die jeweiligen Variationen und die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesenen Phasen aufgeführt. Bei den Proben, bei denen Ethanol zum deionisierten Wasser gegeben wurde, wurde auch die zum Neutralisieren verwendete verdünnte Natronlauge im gleichen Lösungsmittelgemisch angesetzt.

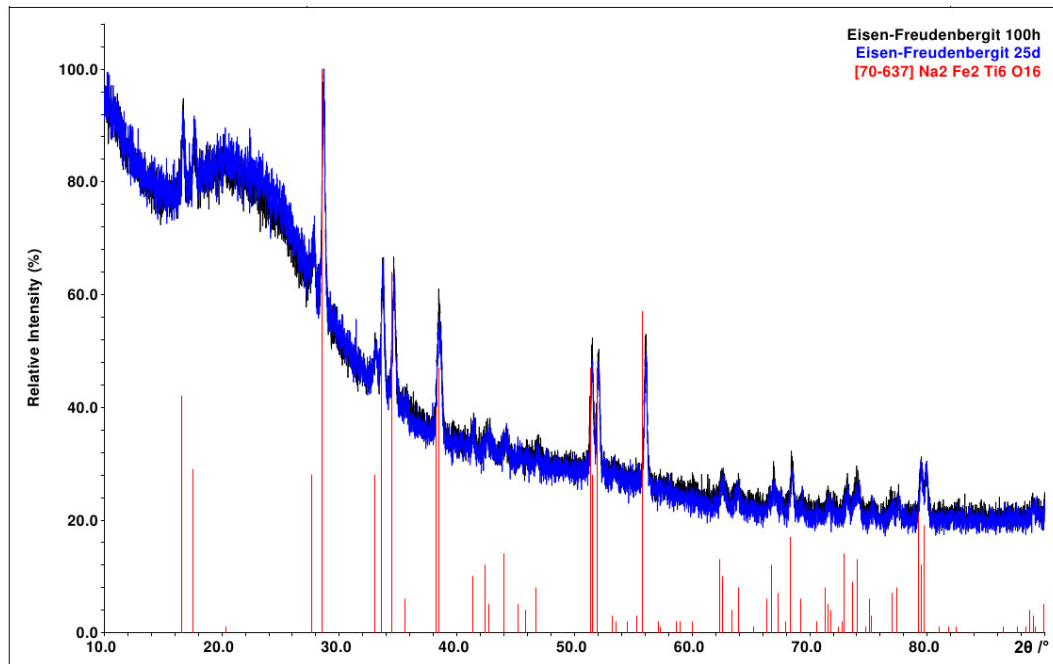


Abbildung 3.1: Pulverdiffraktogramme von Probe 41-ox-100h und 41-ox-LT25 (Eisen-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), schwarz = 41-ox-100h, blau = 41-ox-LT25, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].

Tabelle 3.3: Variationen bei der Fällung von Eisen-Freudenbergit und erhaltene Phasen.

Probe	Ti:Fe	Lösungsmittel	weitere Variationen	kristalline Phasen
41-ox	3:1	H_2O	sehr langsame Zugabe von NaOH über 5 h bis pH = 9	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$
39-ox	5:1	H_2O	3 h Rühren bei pH = 2 2,5 h Rühren bei pH = 9	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$
SB8-ox	3:1	75% H_2O / 25% EtOH		$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5) Rutil (TiO_2)
SB7-ox	3:1	50% H_2O / 50% EtOH		$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5) Rutil (TiO_2)
SB9-ox	3:1	25% H_2O / 75% EtOH		$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5) Rutil (TiO_2)
SB25-ox	13:2	Ethanol		keine kristalline Phase

Durch die Variation der Zeit bei der Fällung, etwa durch die sehr langsame Zugabe von verdünnter Natronlauge bis pH = 9 (41-ox) und damit eine längere Zeit zum Aggregieren bei der Fällung, konnte keine Verbesserung der Kristallinität der Produkte erreicht werden. Ebenso brachte auch das längere Rühren bei konstantem pH-Wert keine kristallineren Produkte. Auch die Variation des Lösungsmittels (Zugabe von Ethanol) brachte nicht den gewünschten Erfolg. Sie führte zur Bildung weiterer kristalliner Phasen, die nicht erwünscht waren. Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch die Pulverdiffraktogramme eines nach der allgemeinen Vorschrift gefällten und calcinierten Eisen-Freudenbergits (34-ox) im Vergleich mit der Probe, die durch langsames Fällen erhalten wurde (41-ox). Es wurden jeweils 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Das Ti:Fe-Verhältnis beträgt 3:1. Das Vorhandensein von Natriumchlorid ist auf nicht ausreichendes Waschen nach dem Calcinieren zurückzuführen.

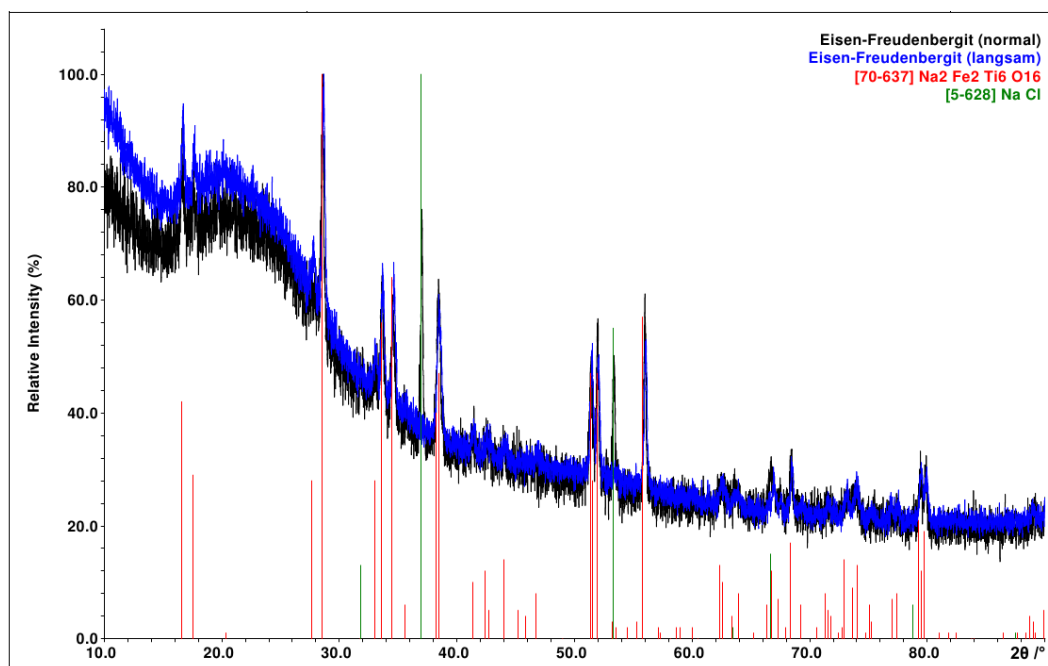


Abbildung 3.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von Probe 34-ox und 41-ox (Eisen-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), schwarz = 34-ox, blau = 41-ox, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9] und grün = Reflexlagen und -intensitäten von Natriumchlorid [40].

Es ist kein Unterschied in der Kristallinität der Proben 34-ox und 41-ox zu erkennen. Die Proben wurden in gleicher Weise auf dem Filmträger präpariert und unter gleichen Bedingungen auf dem Pulverdiffraktometer gemessen.

In Abbildung 3.3 ist exemplarisch das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe SB7-ox, die in 50% H_2O und 50% Ethanol gefällt wurde, gezeigt. Demnach sind neben der gewünschten Freudenbergit-Phase [9] auch Pseudo-Brookit [41] und Rutil [42] entstanden.

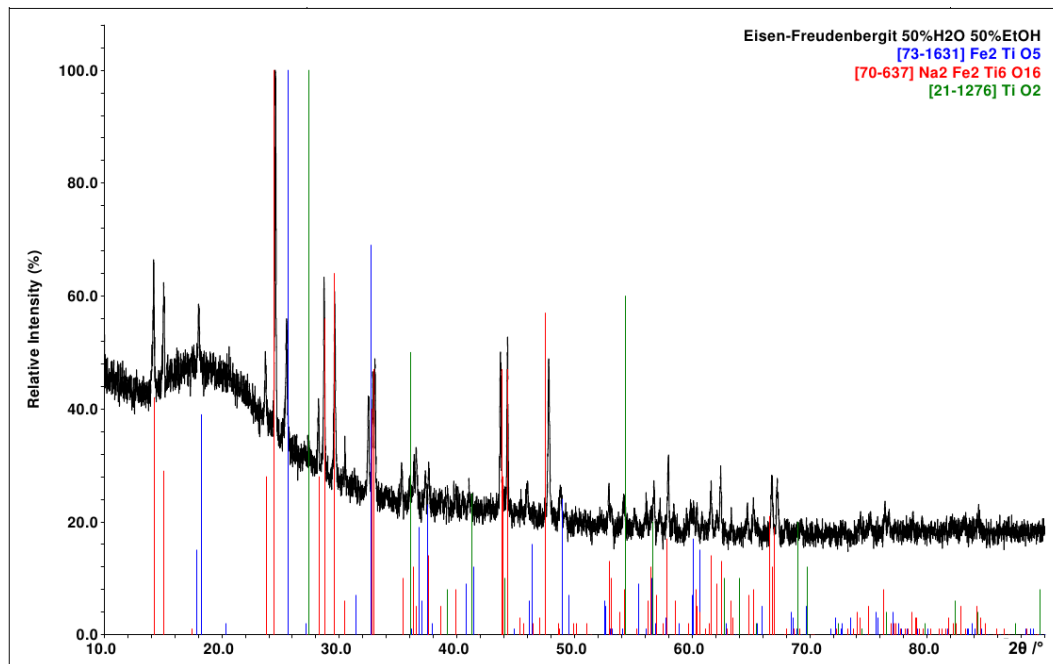


Abbildung 3.3: Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe SB7-ox, schwarz = SB7-ox, blau = Reflexlagen und -intensitäten von Pseudo-Brookit [41], rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9] und grün = Reflexlagen und -intensitäten von Rutil [42].

Es ist keine Verbesserung der Kristallinität der Proben zu erkennen. Somit ist scheinbar die Geschwindigkeit der Fällung (Proben 39-ox und 41-ox) nicht ausschlaggebend für die Kristallinität der im Anschluss calcinierten Probe. Wird statt deionisiertem Wasser ein deionisiertes Wasser / Ethanol-Gemisch verwendet (SB7-ox, SB8-ox, SB9-ox und SB25-ox), entstehen andere Fällungsprodukte. Dies ist auch durch eine andere Färbung des getrockneten Präzipitats zu erkennen. Beim Calcinieren entstehen andere kristalline Phasen.

3.2.1.3 Variation des Eisengehalts in Eisen-Freundenbergit

Um zu bestimmen, in welchem Zusammensetzungsbereich von Eisen zu Titan phasenrein Eisen-Freundenbergit entsteht, wurden Fällungen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Eisen zu Titan durchgeführt. Tabelle 3.4 führt die Versuche auf. Die Produkte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. In Abbildung 3.4 sind die Farben der Proben qualitativ gezeigt.

Tabelle 3.4: Variation des Eisengehalts und Farbe der Eisen-Freundenbergit-Proben.

Probe	n(Ti) in mmol	n(Fe) in mmol	Verhältnis Ti:Fe	Produkte	Farbe
31-ox	80	2,5	32:1	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	hellgelb
32-ox	80	5	16:1	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	hellgelb
37-ox	80	13	6:1	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	(hell)gelb
39-ox	80	16	5:1	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	gelb-orange
34-ox	80	26	3:1	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	orange
41-ox	80	26	3:1	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	ocker-orange
38-ox	80	26	3:1	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	rot-glänzend

Bei der Präzipitation von 80 mmol TiCl_4 und 2,6 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und anschließender thermischer Nachbehandlung bei 800 °C, 1 h an Luft (31-ox), entsteht neben einer Phase, die gemäß den Reflexlagen und -intensitäten $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] zugeordnet werden kann, noch $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43]. Die Mischung ist heller als die einphasige Verbindung 32-ox, deren Pulverdiffraktogramm nur die Reflexlagen und -intensitäten für die Phase $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] zeigt. Der Vergleich der Proben 34-ox, 41-ox und 38-ox zeigt, dass, obwohl es sich um annähernd die gleichen Präzipitationsbedingungen handelt und auch die thermische Nachbehandlung ähnlich war, mit Röntgenpulverdiffraktometrie unterschiedliche Phasen nachgewiesen werden konnten. Auch farblich unterscheidet sich das rot glänzende 38-ox von den ocker-orangen Proben 34-ox und 41-ox. Da TiCl_4 flüssig ist und mit einem Messzylinder abgemessen wurde, kann es sein, dass bei 38-ox weniger als die sonst üblichen 80 mmol (8,9 ml) TiCl_4 eingesetzt wurden und somit ein Eisenüberschuss vorhanden ist. Die Zusammensetzung scheint somit mit $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (34-ox, 41-ox) für Eisen-Freundenbergit die obere Grenze bezüglich des Eisengehalts zu sein. Überschüssiges Eisen liegt in der thermisch nachbehandelten Probe (38-ox), als $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vor. Die untere Zusammensetzung für phasenreines Eisen-Freundenbergit ist für die gelbe Probe (37-ox) erreicht und sollte laut eingesetzten Stoffmengen $\text{Na}_2\text{Fe}_{1,14}\text{Ti}_{6,86}\text{O}_{16}$ betragen (siehe Abbildung 3.4). Die obere Grenze für eine länger thermisch nachbehandelte Probe (41-ox-190h) konnte durch Rietveld-Anpassung eines Synchrotronpulverdiffraktogramms zu $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ bestätigt werden (Kap. 3.2.3.2).



Abbildung 3.4: Variation der Farbe mit dem Eisengehalt in Eisen-Freundenbergit, der Eisengehalt nimmt von links für 38-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) über 41-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), 34-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), 39-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), 37-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_{1,14}\text{Ti}_{6,86}\text{O}_{16}$) nach rechts 32-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) ab.

3.2.1.4 Substitution des Natrium-haltigen Fällungsmittels bei der Synthese von Eisen-Freundenbergit

Durch die Variation des Fällungsmittels sollte statt Natrium ein anderes Alkalimetall in Eisen-Freundenbergit eingebaut werden. Dafür wurde das Verhältnis von Titan zu Eisen in den Versuchen gleich gehalten ($\text{Ti}:\text{Fe} = 6:1$) gehalten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 aufgelistet. Wie zu sehen ist, sind mit dem Fällungsmittel Lithiumhydroxid Rutil [42], Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5) [41] und Lithium-Eisen-Titanat ($\text{Li}_{0,945}\text{Fe}_{0,36}\text{Ti}_{0,695}\text{O}_4$) [44] entstanden. Ammoniak wurde als Fällungsmittel genutzt um zu sehen ob sich ohne Zugabe eines Alkalimetalls die Freundenbergit-Struktur bildet und das Ammonium-Ion auf der Natrium-Position eingebaut wird. Dies war nicht der Fall, es entstanden Rutil [42] und Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5) [41]. Wurde dann eine Base mit einem (Erd-)Alkalimetall mit größerem Ionenradius gewählt, wie etwa Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid, kam es zur Bildung anderer Verbindungen. So kristallisieren zum Beispiel Hollandit-artige Phasen, wenn Kaliumhydroxid verwendet wird.

Tabelle 3.5: Produkte der Umsetzung mit verschiedenen Basen.

Probe	Base	Produkte
FP-2	KOH	Hollandit ($\text{K}_{1,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{7,2}\text{O}_{16}$)
		Rutil (TiO_2)
		Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5)
FP-4	NH_3	Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5)
		Rutil (TiO_2)
FP-8	CaOH	Perovskit (CaTiO_3)
		Rutil (TiO_2)
FP-9	LiOH	Lithium-Eisen-Titanat ($\text{Li}_{0,945}\text{Fe}_{0,36}\text{Ti}_{0,695}\text{O}_4$)
		Pseudo-Brookit (Fe_2TiO_5)
		Rutil (TiO_2)

In Abbildung 3.5 ist beispielhaft das Röntgenpulverdiffraktogramm einer mit Kaliumhydroxid gefällten Probe gezeigt. Die Reflexlagen und -intensitäten passen zu Hollandit [45], aber nicht zu Freudenbergit. Weiterhin sind Rutil [42] und Pseudo-Brookit [41] entstanden.

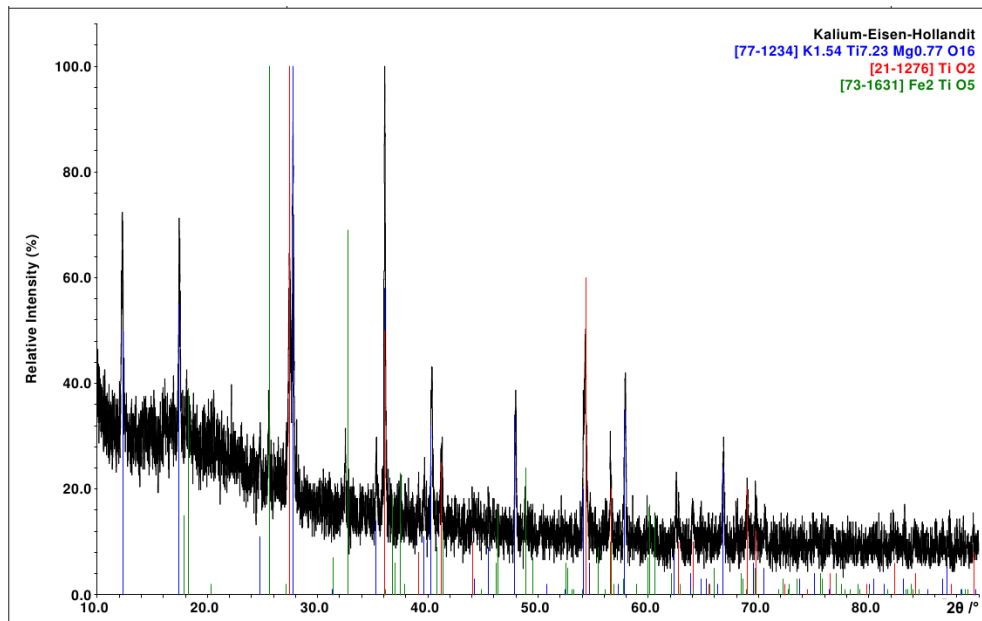


Abbildung 3.5: Röntgenpulverdiffraktogramm von FP-2, Hollandit, $K_{1.5}Fe_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$, schwarz = Diffraktogramm, blau = Reflexlagen und -intensitäten von Kalium-Magnesium-Hollandit [45], rot = Reflexlagen und -intensitäten von Rutil [42], grün = Reflexlagen und -intensitäten von Pseudo-Brookit [41].

3.2.1.5 Reduktion mit Formiergas

Die Stabilität von Eisen-Freudenbergit in reduzierender Atmosphäre wurde für zwei frisch präzipitierte, röntgenamorphe Proben untersucht; Probe 32 entspricht dem Reaktionsprodukt von 80 mmol TiCl_4 und 5 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Probe 34 dem von 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ebenfalls für ein thermisch vorbehandeltes Produkt (Probe 41-ox-O2, dies entspricht dem Reaktionsprodukt von 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit thermischer Nachbehandlung 96 h 800 °C O_2 -Strom) wurde die Stabilität in reduzierender Atmosphäre untersucht. Die frisch präzipitierten Proben wurden im Ofen bei 700 °C im Formiergasstrom (95% N_2 /5% H_2 ; 30 l/h) 0,5 h erhitzt, die thermisch vorbehandelte Probe wurde bei 750 °C 4 h erhitzt. Tabelle 3.6 zeigt die Versuche und die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie in den Produkten nachgewiesenen Phasen.

Bei den nicht thermisch behandelten Proben (32-red, 34-red) kommt es im Formiergasstrom zu

Tabelle 3.6: Reduktion mit Formiergas von thermisch nicht behandeltem und calciniertem Eisen-Freudenbergit mit verschiedenen Eisengehalten.

Probe	Ti:Fe	Zeit und Temperatur	Ausgangsstoffe	Produkte
32-red	16:1	30 min, 700 °C	Präzipitat Probe 32	Freudenbergit NaCl
34-red	3:1	30 min, 700 °C	Präzipitat Probe 34	Eisen-Freudenbergit NaCl
41-ox-H2	3:1	240 min, 750 °C	Eisen-Freudenbergit Probe 41-ox-O2	Eisen-Freudenbergit

einer Kristallisation von Eisen-Freudenbergit. Die Proben sind dunkel bis schwarz und nicht gelb bis ocker wie die im Sauerstoffstrom oder an Luft calcinierten Proben. Daraus ist zu schließen, dass es während oder nach der Kristallisation zu einer Zersetzung kommt und in der Probe fein verteilt röntgenamorphes elementares Eisen vorhanden ist. Noch vorhandenes Natriumchlorid ist mit dem fehlenden Waschen nach der Behandlung im Formiergasstrom zu erklären.

Die Probe 41-ox-H2 wurde vor der Reduktion thermisch behandelt (41-ox-O2). Es ist eindeutig eine Zersetzung der kristallinen Phase 41-ox-O2 zu erkennen, da beim Vergleich der Pulverdiffraktogramme ausschließlich die Hauptreflexe von Eisen-Freudenbergit [9] zu erkennen sind. Es kann somit gesagt werden, dass Eisen-Freudenbergit bei Temperaturen um die 700 °C aus frisch präzipitierten Proben kristallisiert, aber die Reduktion des in der Struktur enthaltenen Fe^{3+} zu elementarem Eisen schon nach einer kurzen Verweildauer von 30 min bei dieser Temperatur beginnt. Ebenso ist das thermisch vorbehandelte Eisen-Freudenbergit bei Verweilzeiten von vier Stunden im Formiergasstrom nicht stabil und zersetzt sich zu nicht-kristallinen Phasen.

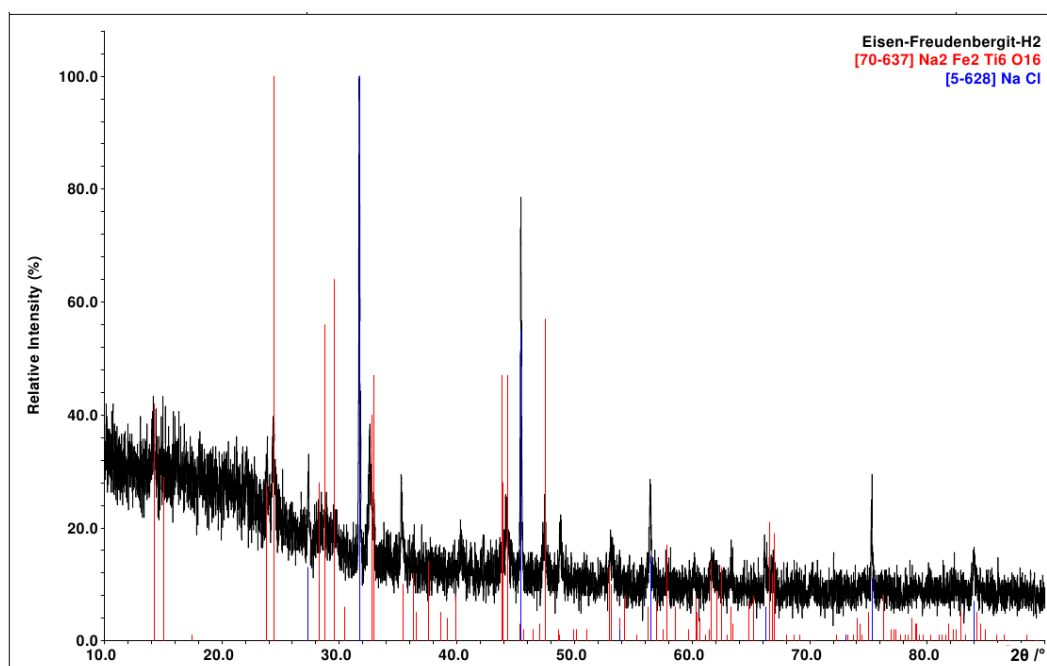


Abbildung 3.6: Röntgenpulverdiffraktogramm von mit Formiergas thermisch behandeltem Eisen-Freundenbergit, 34-red schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freundenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].

3.2.1.6 Synthese von Eisen-Freundenbergit aus den Oxiden

In den ersten Veröffentlichungen über die Synthese von Freundenbergit-artigen Verbindungen wurde die Synthese durch Feststoffreaktionen beschrieben [31]. Um eine Vergleichssubstanz für die durch Präzipitation erhaltenen Proben zu haben, wurde Eisen-Freundenbergit auch in dieser Arbeit durch Feststoffreaktion hergestellt (Probe FP-3 und FP-3a). Dafür wurden Rutil (TiO_2) (Merck KGaA, 99%), Natriumcarbonat (Na_2CO_3) (Riedel-de-Haën, $\geq 99,8\%$) und Hämatit (Fe_2O_3) (Alfa Aesar, 99,99%) homogenisiert und mit 10 t gepresst. Das Verhältnis von Natrium zu Titan und Eisen wurde gemäß der gewünschten Summenformel $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ mit 2:6:2 gewählt. Der Pressling wurde bei 800°C 8 h im Sauerstoff-Strom (30 l/h) erhitzt. Die Produkte, die durch Röntgenbeugung identifiziert werden konnten, sind Eisen-Freundenbergit [9], Hämatit (Fe_2O_3) [46] und $\text{Na}_{0,79}\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{1,2}\text{O}_4$ [47]. In Abbildung 3.7 ist das Pulverdiffraktogramm von Eisen-Freundenbergit (Probe FP-3), synthetisiert durch klassische Festkörperreaktion, gezeigt. Im Diffraktogramm von Probe FP-3a sind die gleichen Phasen identifiziert worden.

Wie in Abbildung 3.7 zu erkennen ist, sind bei den Versuchen FP-3 und FP-3a neben $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ weitere Nebenphasen entstanden (Hämatit und $\text{Na}_{0,79}\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{1,2}\text{O}_4$). Dies lässt auf eine nicht vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe durch zu kurze Reaktionszeit schließen. Ebenfalls könnte die Temperatur für die Festkörperreaktion nicht ausreichend hoch genug gewesen sein. Eventuell wird für die Reaktion auch ein Überschuss an Natriumcarbonat benötigt, um die Reaktion zur Produktseite zu fördern. Überschüssiges Natrium(hydr)oxid könnte dann im Anschluss mit deionisiertem Wasser herausgelöst werden. Auch ein mehrmaliges Aufmahlen

des Presslings und erneutes Pressen und Calcinieren könnte die Reaktion vervollständigen.

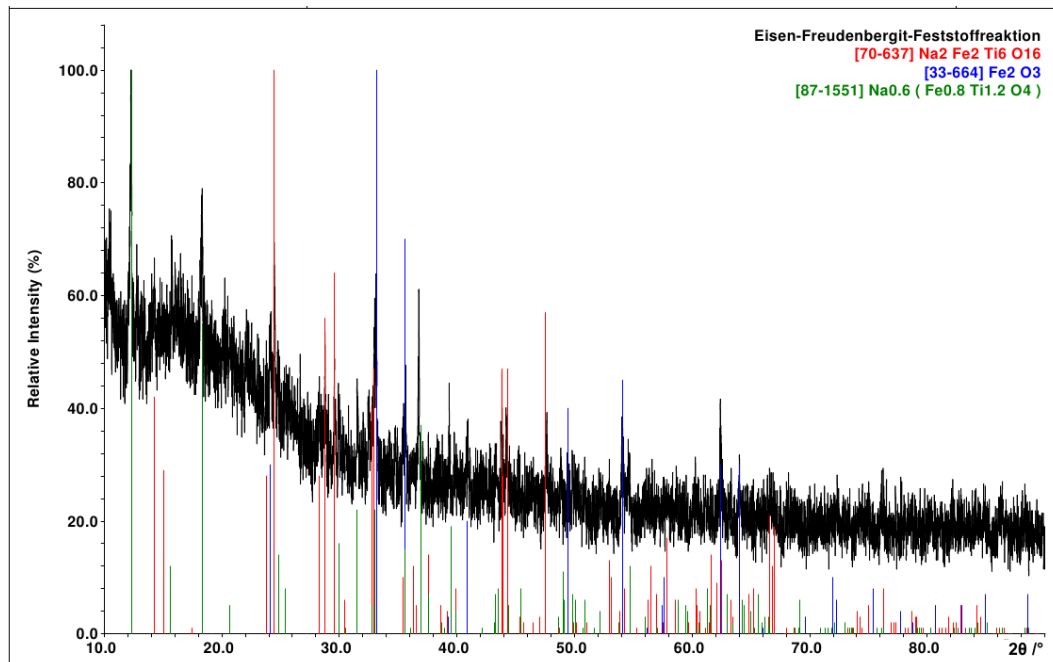


Abbildung 3.7: Röntgenpulverdiffraktogramm der Produkte nach Reaktion von TiO₂, Fe₂O₃ und Na₂CO₃ (FP-3), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Hämatit [46], grün = Reflexlagen und -intensitäten von Na_{0,6}Fe_{0,8}Ti_{1,2}O₄ [47].

3.2.1.7 Synthese und Kristallisation von Eisen-Freudenbergit unter hydrothermalen Bedingungen

Um Einkristalle oder kristallinere Proben zu erhalten, wurden 0,85 mmol Eisen (Alfa Aesar, 99,9+%) und 2,6 mmol Rutil (Merck KGaA, 99%) (VK4) und eine thermisch behandelte Probe (VK5 aus 41-ox-100h) in einem 25 ml Teflon-Autoklaven mit Stahlmantel (Parr Instruments, Moline, Illinois, USA, 276AC-T304) mit 10 M Natronlauge (40 g NaOH (Merck KGaA, p.A.) in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst) bei 260 °C 46 Tage erhitzt. Die Methode ist an die von Ishiguro et al. [9] beschriebene angelehnt, bei der Einkristalle erhalten wurden. Sowohl Temperatur als auch der Druck wurden niedriger gewählt, da die vorhandenen Autoklaven dies begrenzten. In Tabelle 3.7 sind die Reaktionsbedingungen und die mit Röntgenbeugung identifizierten Produkte aufgeführt.

Tabelle 3.7: Reaktionsbedingungen und Produkte für die hydrothermale Synthese.

Probe	Ti:M	Ausgangsstoffe	Reaktionsbedingungen	Produkte
VK4	3:1	Eisen, Rutil	250 °C, 46d	amorph
VK5	3:1	Freudenbergit (41-ox-100h)	250 °C, 46d	amorph

Durch die niedrigeren Temperaturen und Drücke, die mit den vorhandenen Autoklaven erreicht werden konnten, war es nicht möglich, Einkristalle zu erhalten, wie es bei Ishiguro et al. [9] der Fall war. Nachdem der Autoklav aus dem Ofen geholt und geöffnet wurde, war ein Großteil der Flüssigkeit entwichen, sodass die Probe in einer Natriumhydroxid-Masse lag. Die Proben wurden dann mit deionisiertem Wasser bis zu pH = 7 gewaschen. Es wurden röntgenamorphe Produkte erhalten, die nicht identifiziert werden konnten. Das bedeutet, dass unter diesen Bedingungen die Kristallisation von Eisen-Freudenbergit nicht beobachtet werden konnte.

3.2.1.8 Synthese und Kristallisation von Eisen-Freudenbergit durch Gasphasentransport

Mit Hilfe des Gasphasentransports in Quarzglas-Ampullen sollten aus den Oxiden (VK3 = 0,42 mmol Hämatit (Alfa Aesar, 99,99%), 2,6 mmol Rutil (Merck KGaA, 99%) und 0,42 mmol Natriumchlorid (Grüssing GmbH, 99%)) und einer thermisch unbehandelten Probe (Probe 39, durch Umsetzung von 80 mmol TiCl_4 und 16 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten) Einkristalle erhalten werden. Da in den Freudenbergit-artigen Verbindungen Natrium und Titan enthalten sind, wurde als Transportmittel Chlorwasserstoff-Gas gewählt. Dieses entsteht bei der Zersetzung von Ammoniumchlorid (Merck KGaA, pur) und Platin(II)-chlorid (Sigma Aldrich, 98%) bei Temperaturen von unter 600 °C.

Die Substanzen wurden im Argon-Gegenstrom in eine bei 400 °C 12 h und einem Druck von 10^{-3} mbar ausgeheizte Halbampulle aus Quarzglas gegeben. Im Anschluss wurde die Halbampulle auf 10^{-3} mbar evakuiert und dann mit einem Sauerstoff-/Erdgasbrenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde dann in einen Zwei-Zonen-Ofen gegeben. Die Quellenseite mit den Ausgangssubstanzen und dem Transportmittel wurde auf 1000 °C und die Senke auf 900 °C erhitzt.

In Tabelle 3.8 sind die Versuche, Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Produkte aufgeführt.

Tabelle 3.8: Ergebnisse der Umsetzung unter Transportbedingungen zur Herstellung von Eisen-Freudenbergit.

Probe	Ausgangssubstanzen	Reaktionsbedingungen	Produkte
VK3	Fe_2O_3 , TiO_2 , NaCl	1000 °C (Quelle), 23 d	Pseudo-Brookit
VK6	nichtcalciniertes Freudenbergit (Probe 39)	1000 °C (Quelle), 46 d	Pseudo-Brookit, NaCl

Beim Gasphasentransport der Oxide (Probe VK3) von 1000 °C nach 900 °C (23 d) wurden kleine, rotbraune Kristalle erhalten. Um zu überprüfen, ob es sich hierbei eventuell um Eisen-Freudenbergit handelte, wurde eine Gandolfiaufnahme eines Kristalls gemacht. Diese ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Die Reflexe konnten Pseudo-Brookit [41] zugeordnet werden.

Es ist zu erkennen, dass aus den Elementen mit Hilfe des Gasphasentransports kein Eisen-

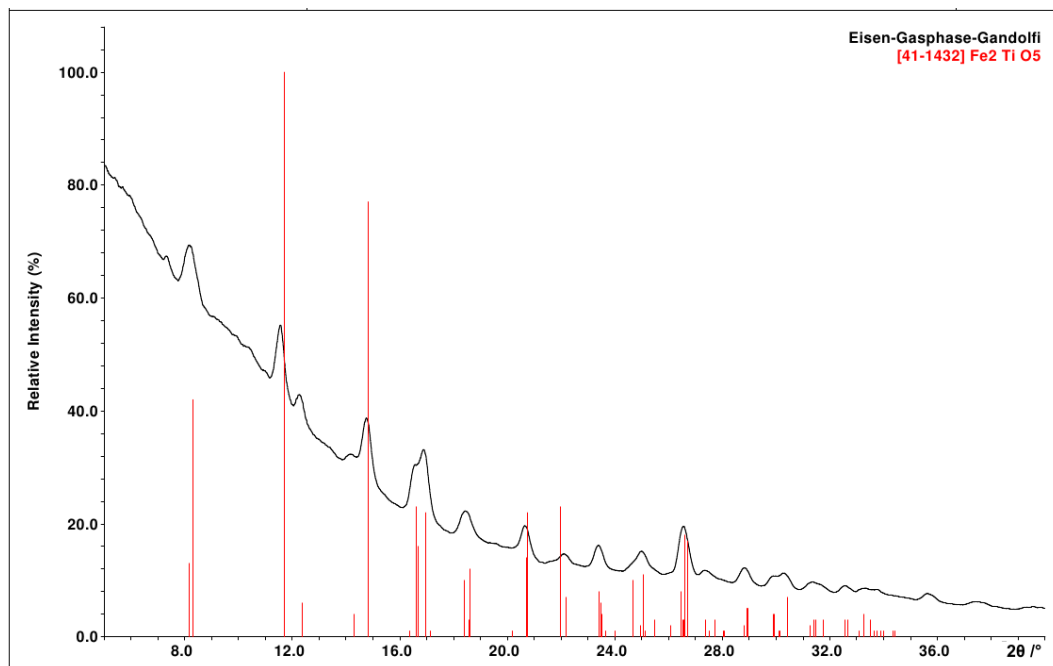


Abbildung 3.8: Gandolfiaufnahme des Kristalls aus dem Gasphasentransport der Oxide (VK3), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Pseudo-Brookit [41].

Freudenbergit entstanden ist, sondern Pseudo-Brookit, ein Natrium-freies Eisentitanat. Es konnten keine Einkristalle von Freudenbergit-artigen Verbindungen mit Hilfe des Gasphasentransports hergestellt werden.

3.2.2 Charakterisierung von Eisen-Freundenbergit

3.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von Eisen-Freundenbergit

Für die röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen von Eisen-Freundenbergit wurden zur Identifikation der Phase verschiedene Strukturvorschläge aus der Literatur überprüft. Dafür wurden mit Hilfe des Programms Stoe XPow [48] die Reflexmuster der in der Datenbank PDF-70-637 [10] hinterlegten, ähnlichsten Phasen mit den gemessenen verglichen. Es standen drei Literaturquellen zur Verfügung. Pulverdiffraktogramme und Gitterparameter waren bekannt von Verbindungen, denen die Formeln/Zusammensetzungen $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ [32], $(\text{Na}_{0,35}\text{Fe}_{0,1})(\text{Ti}_{1,54}\text{Fe}_{0,46})(\text{Ti}_{1,81}\text{Fe}_{0,19})\text{O}_8$ [49] und $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] zugewiesen waren. Es wurde der Datensatz für $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ausgewählt, da sowohl Intensitäten als auch die Lage der Reflexe am besten mit den gemessenen Diffraktogrammen übereinstimmte.

In Abbildung 3.9 ist ein typisches Pulverdiffraktogramm der calcinierten Probe 41-ox-190h gezeigt, das gemäß dem Vergleich mit der Literatur [9] Eisen-Freundenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ entspricht. Diese Probe wurde aus 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ präzipitiert. Natronlauge wurde dabei über einen Zeitraum von etwa 5 h langsam zugegeben, bis ein pH-Wert von 9 eingestellt war. Das gewaschene Präzipitat wurde dann über Nacht bei 110 °C getrocknet und anschließend homogenisiert. Das Pulver wurde dann mit 10 t Druck zu einem Pressling verarbeitet und 190 h bei 800 °C an Luft calciniert.

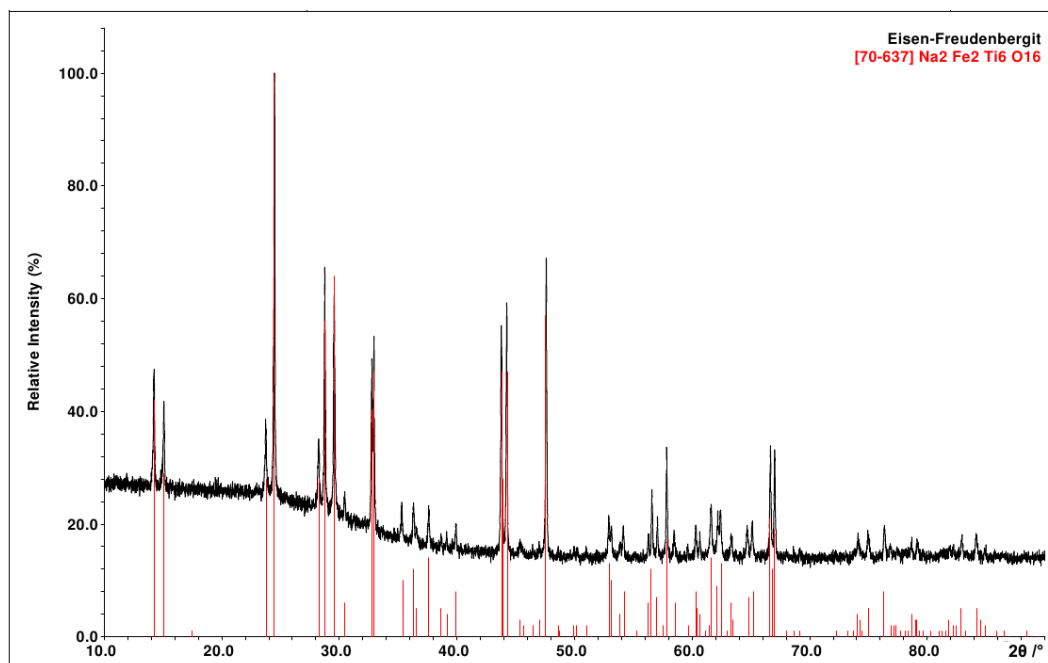


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe 41-ox-190h, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten Eisen-Freundenbergit [9].

Die Auswertung des Röntgenpulverdiffraktogramms ergibt, dass die Zuordnung aller Reflexe mit dem in der Literatur [9] beschriebenen Datensatz von Eisen-Freundenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, mög-

lich ist.

3.2.2.2 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie von Eisen-Freudenbergit

Um zu überprüfen, bei welcher Temperatur Eisen-Freudenbergit kristallisiert, wurde eine getrocknete, frisch gefällte Probe (Probe 41, dargestellt aus 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in eine Lindemann-Kapillare aus Quarzglas gefüllt und in einem Ofen bei verschiedenen Temperaturen mit Röntgenbeugung ($\lambda = 70,93\text{ pm}$) untersucht. In Abbildung 3.10 kann die Änderung der Reflexmuster mit steigender Temperatur beobachtet werden. Je dunkler eine Linie bei einer bestimmten Temperatur ist, umso intensiver ist der Reflex im Pulverdiffraktogramm. Die Intensität wurde quadratisch aufgetragen. Die Abbildungen 3.11, 3.12 und 3.13 zeigen Pulverdiffraktogramme bei 100 °C, 700 °C und 350 °C (beim Abkühlen gemessen). Es ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von etwa 650 °C die Kristallisation von Eisen-Freudenbergit beginnt (N = 13 in Abbildung 3.10). In den Diffraktogrammen ist Natriumchlorid als Nebenphase zu erkennen. Die Messung N = 6 (300 °C) brach aufgrund technischer Probleme vorzeitig ab.

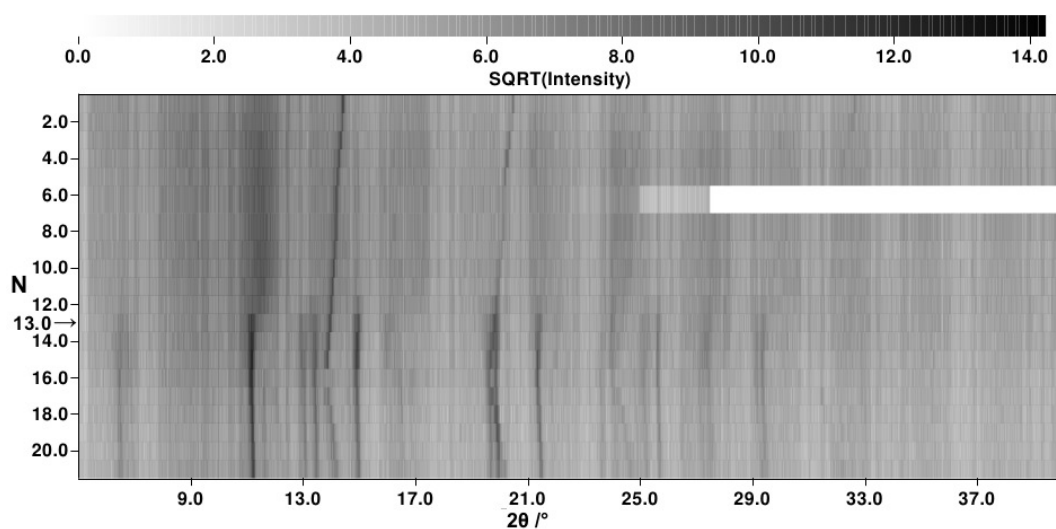


Abbildung 3.10: Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramme in Guinier-Darstellung, gezeigt ist die Kristallisation des gefällten Präzipitats 41, Aufheizen von N = 1 (50 °C) bis N = 15 (850 °C), Abkühlen von N = 15 (850 °C) bis N = 21 (350 °C).

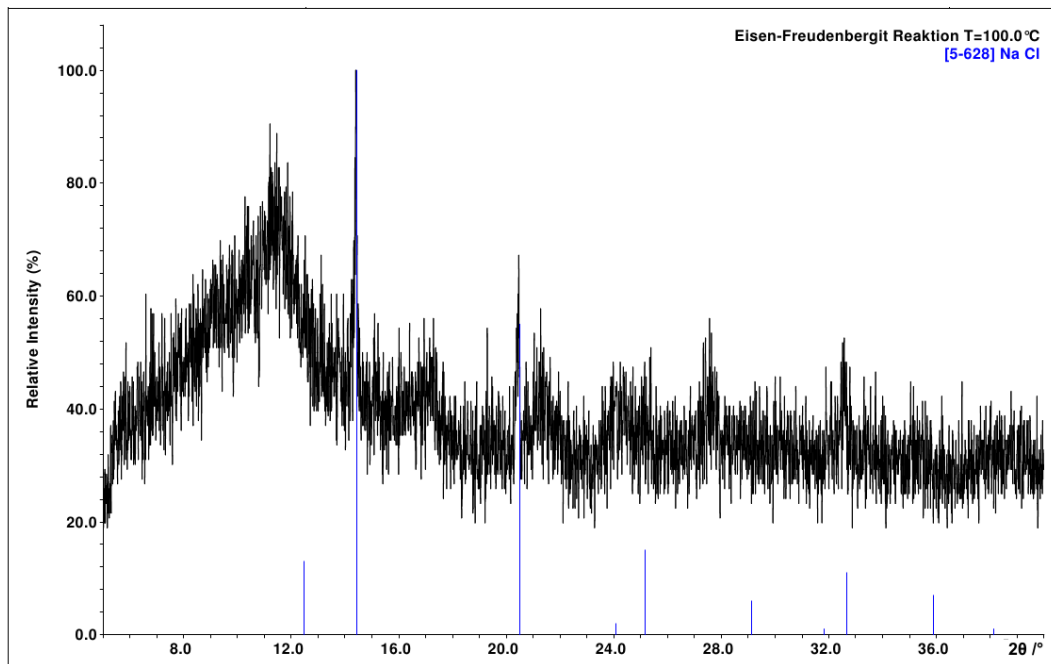


Abbildung 3.11: Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats 41 bei 100 °C, schwarz = Diffraktogramm, blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].

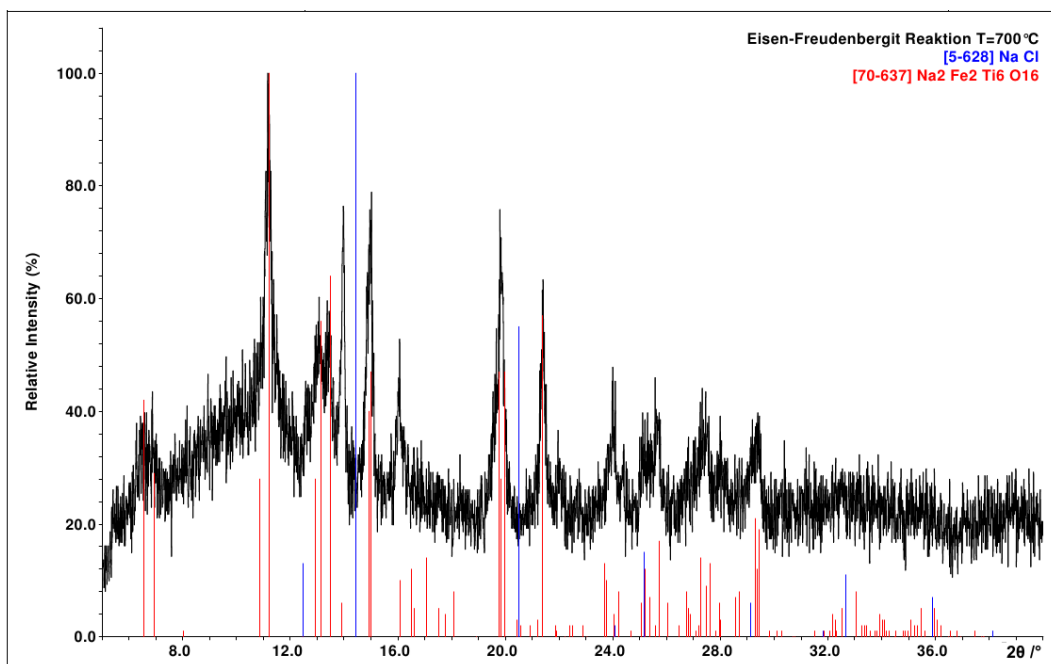


Abbildung 3.12: Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats 41 bei 700 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudentbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].

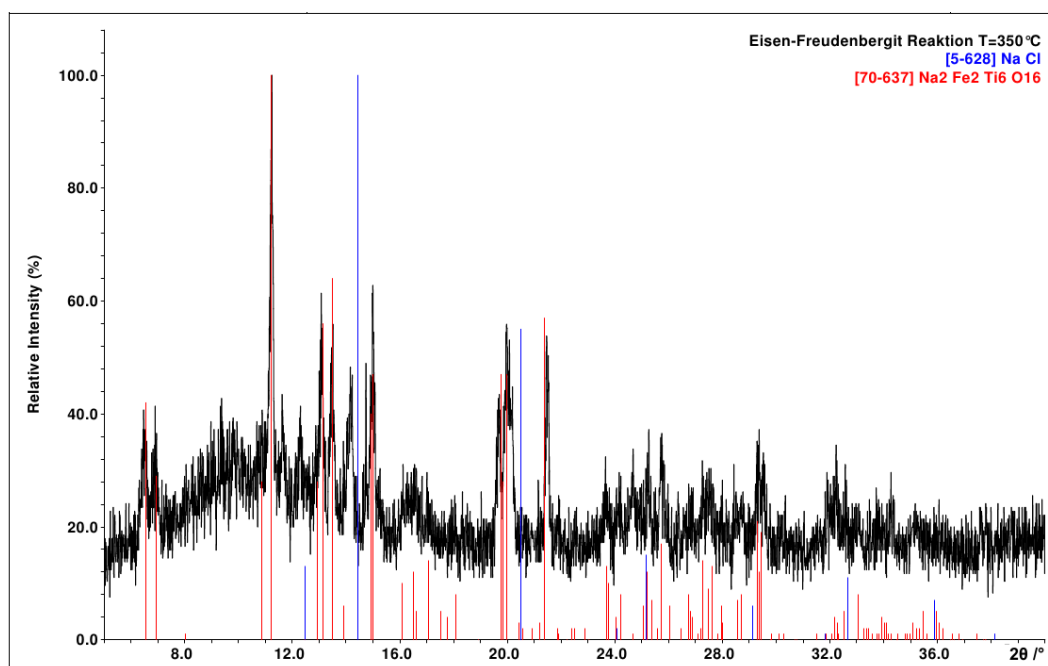


Abbildung 3.13: Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats 41 bei 350 °C (beim Abkühlen), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudentbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].

Eisen-Freudentbergit kristallisiert oberhalb einer Temperatur von etwa 650 °C. In Tabelle 3.9 sind die Gitterparameter von Natriumchlorid und in Tabelle 3.10 von Eisen-Freudentbergit bei den verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Zum Vergleich sind noch die Werte bei Raumtemperatur [40] und berechnete Werte für höhere Temperaturen aus experimentell gewonnenen Werten [50] aus der Literatur für NaCl und Eisen-Freudentbergit [diese Arbeit] mit aufgeführt.

Tabelle 3.9: Gitterparameter von NaCl bei 100 °C, 350 °C und 700 °C sowie die Literaturdaten für NaCl [40, 50].

Parameter	NaCl 26 °C [40]	NaCl 100 °C	NaCl 127 °C [50]	NaCl 327 °C [50]	NaCl 350 °C	NaCl 700 °C	NaCl 727 °C [50]
a /pm	564,02	565,3(4)	566,5	571,7	573,4(3)	582,0(4)	584,8

Tabelle 3.10: Gitterparameter von Eisen-Freudenbergit (Probe 41) bei 350 °C und 700 °C sowie von Eisen-Freudenbergit bei Raumtemperatur.

Parameter	RT	350 °C	700 °C
a /pm	1226,94(4)	1225,3(6)	1229,0(8)
b /pm	381,58(1)	379,8(2)	381,3(3)
c /pm	648,82(2)	649,8(3)	653,7(5)
β /°	107,29(1)	107,23(5)	107,80(7)

Eine Auftragung der Gitterparameter von NaCl aus Tabelle 3.9 zeigt eine lineare Steigung. Dies lässt darauf schließen, dass die eingestellte Temperatur des Ofen auch der tatsächlichen Temperatur im eingestellten Bereich entspricht (siehe dazu Abbildung 3.14). Auch die Gitterparameter von Eisen-Freudenbergit werden mit steigender Temperatur erwartungsgemäß größer. Die Abweichung der Gitterparameter bei 350 °C gegenüber den aus Synchrotronpulverdiffraktometrie bestimmten lässt sich mit der schlechteren Qualität der Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramme (Labordaten) erklären. Bei der Anpassung der Diffraktogramme auf Basis des bekannten Strukturmodells von Eisen-Freudenbergit [9] wurden weder die Atomlagen noch die Besetzungsfaktoren freigegeben.

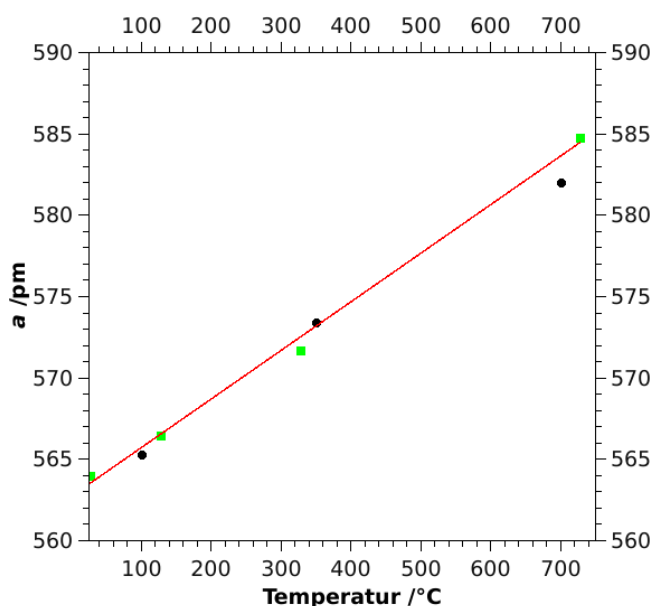


Abbildung 3.14: Auftragung der Gitterparameter von NaCl mit linearer Regression, $R^2 = 0,9961$, Standardabweichung = 0,701.

Um zu überprüfen, ob Eisen-Freudenbergit eine reversible oder irreversible Phasenumwandlung bei erhöhter Temperatur durchläuft, wurde eine bereits thermisch behandelte Probe (41-ox, durch Umsetzung von 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten) in eine Quarzglas-Lindemann-Kapillare gefüllt und in einem Ofen bei verschiedenen Temperaturen mit Röntgenbeugung ($\lambda = 70,93$ pm) untersucht. In Abbildung 3.15 kann die Änderung der Reflexmuster mit steigender Temperatur beobachtet werden. Die Intensität wurde linear aufgetragen. Abbil-

dungen 3.16, 3.17 und 3.18 zeigen die Pulverdiffraktogramme bei 100 °C, 700 °C und 800 °C.

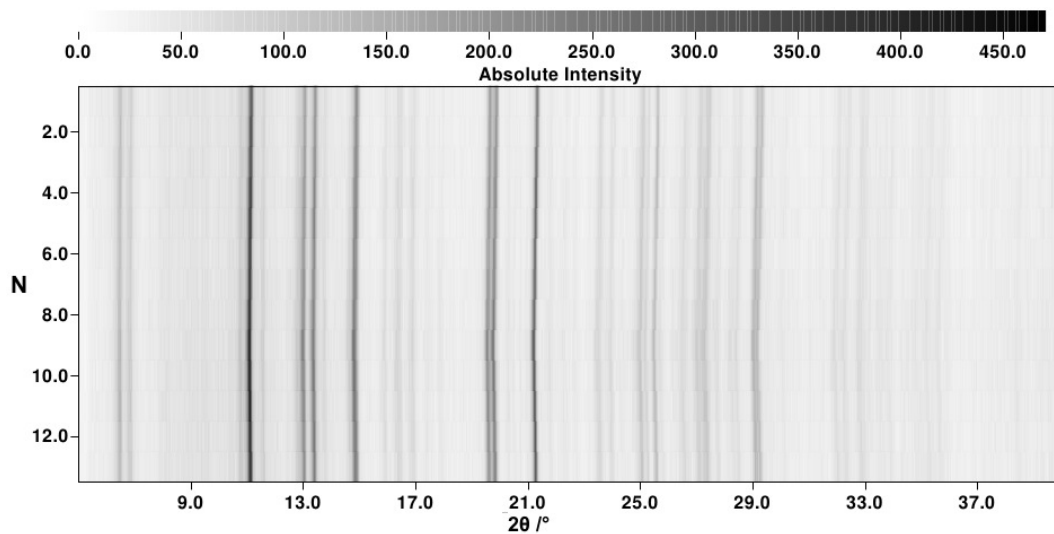


Abbildung 3.15: Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktogramme in Guinier-Darstellung (Probe 41-ox), Aufheizen von N = 1 (50 °C), N = 2 (100 °C) bis N = 9 (800 °C), Abkühlen von N = 9 (800 °C) bis N = 13 (400 °C).

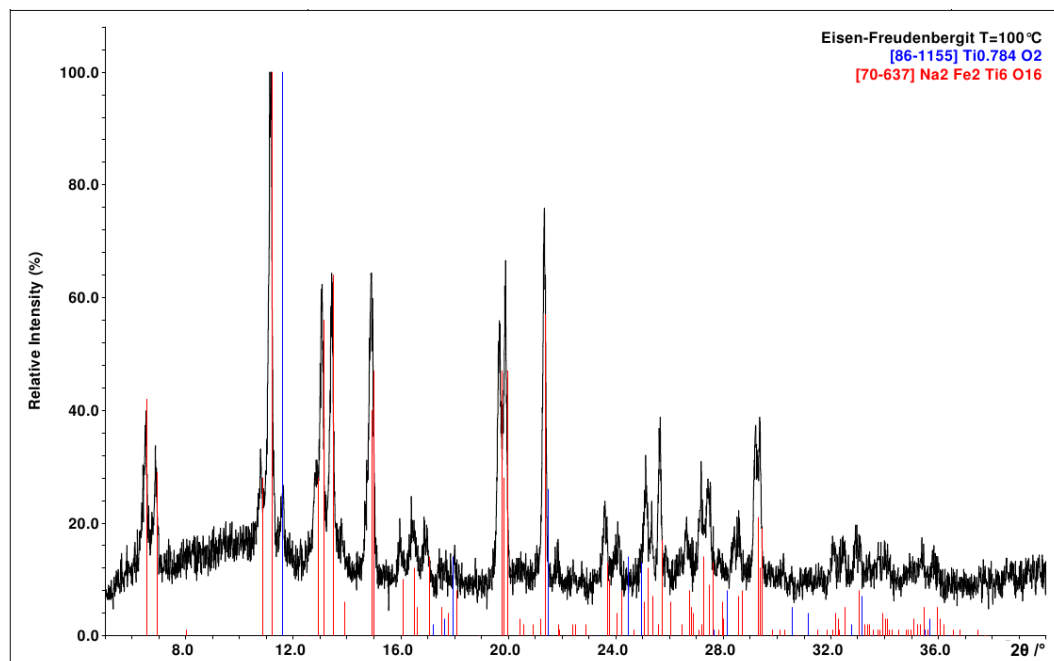


Abbildung 3.16: Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktogramm der Probe 41-ox bei 100 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Anatase [51].

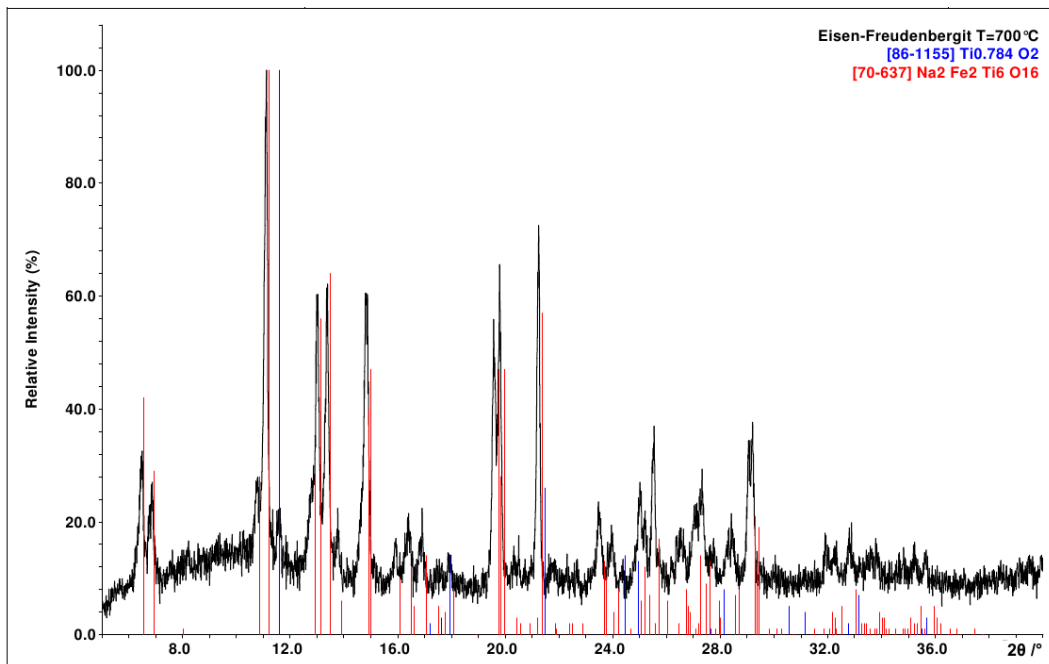


Abbildung 3.17: Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktogramm der Probe 41-ox bei 700 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Anatase [51].

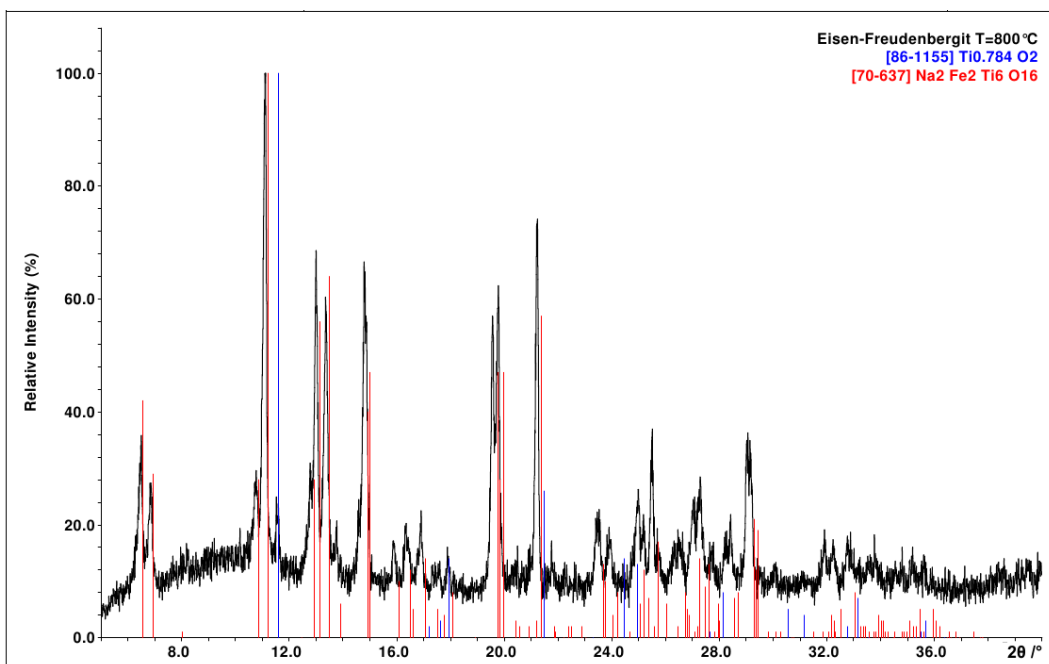


Abbildung 3.18: Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktogramm der Probe 41-ox bei 800 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Anatase [51].

In den Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktogrammen kommt es zu einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten. Dies ist durch die Temperatur bedingte Aufweitung der Gitter-

parameter zu erklären. In Tabelle 3.11 sind die ermittelten Werte für die thermisch behandelte Eisen-Freudenbergit-Probe 41-ox (Ti:Fe = 3:1, 6 h 800 °C an Luft) bei 100 °C, 700 °C und 800 °C angegeben. Die Diffraktogramme zeigen Anatas, TiO₂ als Nebenphase.

Tabelle 3.11: Gitterparameter von Eisen-Freudenbergit (Probe 41-ox) bei 100 °C, 700 °C und 800 °C sowie Synchrotron-Pulverdaten von Eisen-Freudenbergit.

Parameter	RT	100 °C	700 °C	800 °C
<i>a</i> /pm	1226,94(4)	1229,7(2)	1235,5(2)	1237,1(2)
<i>b</i> /pm	381,58(1)	382,20(5)	384,18(5)	384,56(5)
<i>c</i> /pm	648,82(2)	650,69(9)	653,60(9)	654,37(9)
β /°	107,29(1)	107,23(2)	107,27(2)	107,28(2)

Die Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchung an thermisch behandeltem Eisen-Freudenbergit (Probe 41-ox; Ti:Fe = 3:1, 6 h 800 °C an Luft) zeigt, dass es zu keiner Phasenumwandlung während des Aufheiz- oder Abkühlvorgangs kommt. Die Gitterparameter steigen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur linear an.

3.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen von Eisen-Freundenbergit

Um zu klären, wie die Homogenität und Oberflächenbeschaffenheit von Eisen-Freundenbergit-Proben ist, wurde eine gewaschene, calcinierte Pulverprobe auf einem Probenträger für Rasterelektronenmikroskopie präpariert und mit Gold beschichtet, um eine Aufladung zu verhindern. Abbildung 3.19 zeigt Rasterelektronenmikroskopbilder der Probe 41-ox-gew ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) mit 50, 450, 800 und 7500-facher Vergrößerung. Die verwendete Probe 41-ox-gew wurde aus 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit verdünnter Natronlauge präzipitiert, 12 h bei 800°C im Sauerstoffstrom calciniert und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 110°C an Luft getrocknet. Sie ist laut Röntgenbeugungsuntersuchungen einphasig.

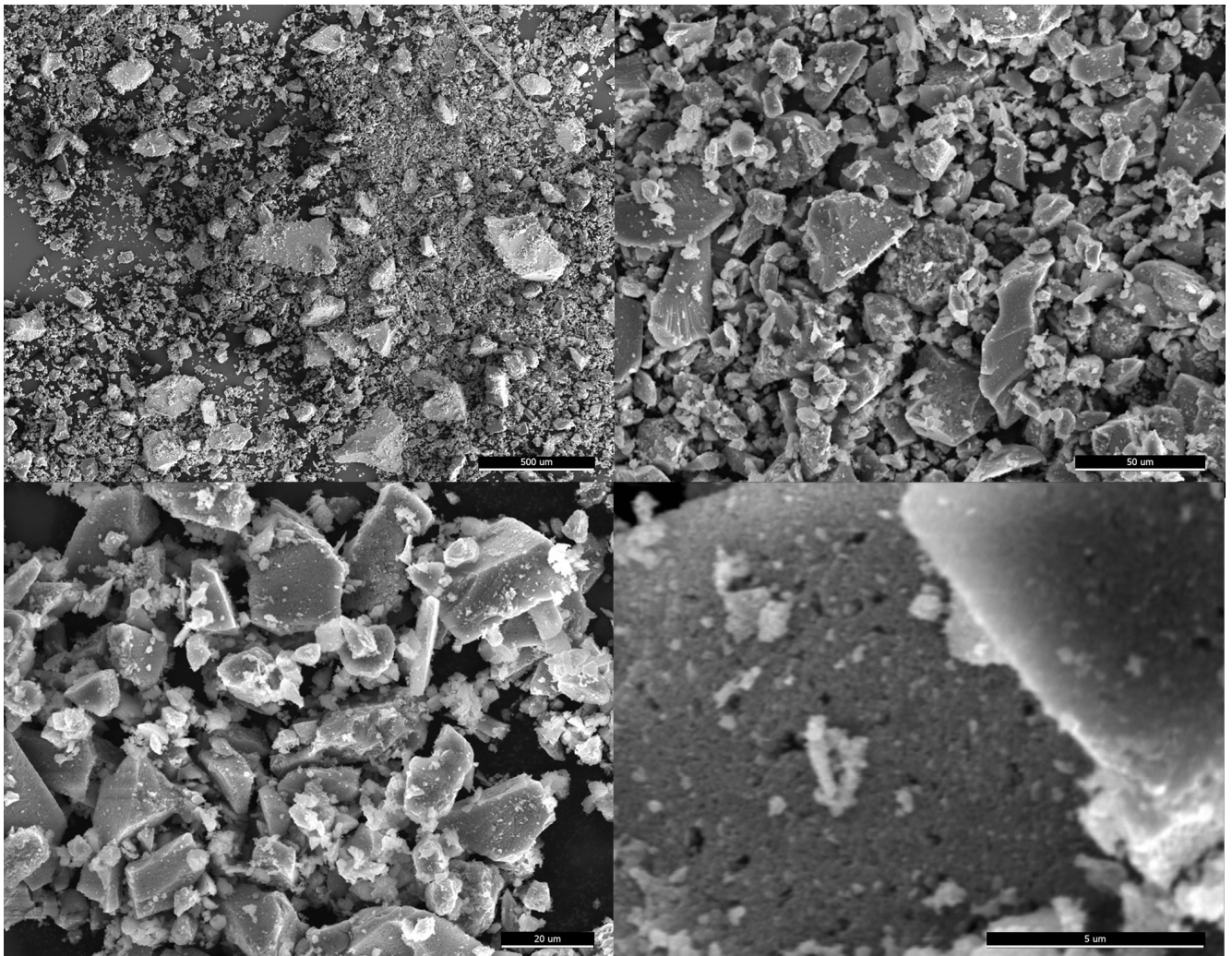


Abbildung 3.19: Rasterelektronenmikroskopbilder von Probe 41-ox-gew., Eisen-Freundenbergit ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), links oben 50-fache Vergrößerung (Skala = 500 μm), rechts oben 450-fache Vergrößerung (Skala = 50 μm), links unten 800-fache Vergrößerung (Skala = 20 μm), rechts unten 7500-fache Vergrößerung (Skala = 5 μm), Pulverprobe mit Gold beschichtet.

In Abbildung 3.19 links oben (50-fache Vergrößerung) sind die unterschiedlich großen Partikel der Probe gut zu erkennen. Es sind sowohl Partikel mit einer Größe von etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ zu erkennen, aber auch deutlich kleinere Teilchen mit Durchmessern im Bereich weniger Mikrometer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das frisch gefällte Produkt erst getrocknet und für das Calcinieren nur manuell im Achatmörser homogenisiert wurde, bis ein optisch homogenes Pulver erhalten wurde.

Abbildung 3.19 rechts oben zeigt einen 450-fach vergrößerten Ausschnitt der gleichen Probe. Auch hier sind unterschiedlich große Partikel (ca. 10 bis $100\text{ }\mu\text{m}$) zu erkennen.

In Abbildung 3.19 links unten (800-fache Vergrößerung) zeigen einige Partikel eine poröse Oberfläche, die durch Entweichen von gasförmigen (Abspalt-)Produkten (möglicherweise Wasser) während des Calcinierens entstanden sein können.

Diese Porosität ist in Abbildung 3.19 rechts unten, bei 7500-facher Vergrößerung, noch besser zu sehen. Die Poren haben einen Öffnungsdurchmesser von einigen 100 nm .

An einzelnen Probenteilchen durchgeführte energiedispersive Spektroskopie (EDS) zeigte ein Atom-%-Verhältnis von Titan zu Eisen mit $73,36 \pm 2,01$ Atom-% und $26,64 \pm 4,53$ Atom-% (siehe Tabelle 3.12). Dies entspricht nahezu dem bei der Synthese eingesetzten Verhältnis von 80 mmol TiCl_4 zu $26\text{ mmol FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ (3:1). Es wurde nur das Verhältnis Titan zu Eisen bestimmt, da die Probe mit Gold beschichtet war. Dadurch konnte aufgrund der Absorption der von Natrium erzeugten Röntgenquanten durch das Gold dessen Anteil nicht quantitativ bestimmt werden.

Tabelle 3.12: Messwerte der ED-Spektroskopie von unterschiedlichen Teilchen der Probe 41-ox-gew. ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$).

Messung	Atom-% Ti	Fehler	Atom-% Fe	Fehler
1	73,22	2,01	26,78	4,53
2	73,32	1,82	26,68	4,02
3	73,53	1,86	26,47	4,06

Um zu überprüfen, ob die hergestellten Proben homogen sind oder es zu einer nicht-statistischen Verteilung der verschiedenen Elemente innerhalb der Probe kommt, wurde von dem Pressling der Probe 31-ox-T (80 mmol TiCl_4 und $2,6\text{ mmol FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ präzipitiert, Präzipitat bei 10 t zu einem Pressling gepresst und anschließende thermische Nachbehandlung bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h an Luft) mit dem Rasterelektronenmikroskop / EDS eine Elementverteilung erstellt (Abbildung 3.20). Wenn die Probe aus mehr als einer Eisen-Freudenbergit-Phase mit unterschiedlichen Eisengehalten bestünde, sollte in der Elementverteilung der Eisengehalt abhängig vom Ort sein. Ist dies nicht der Fall, gilt die Elementverteilung als homogen. Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen Reflexe für $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43]. Sind die beiden Phasen homogen verteilt und die Teilchen viel kleiner als der durch den Elektronenstrahl beim EDS-Mapping angeregte Bereich, werden nur gemittelte Werte für diesen Bereich und das jeweilige Element detektiert. Die Probe wurde zur Untersuchung in Harz eingebettet und die Oberfläche mit $0,1\text{ }\mu\text{m}$ Schleifpaste poliert. Damit eine Aufladung verhindert wird, wurde die Oberfläche mit Graphit beschichtet.

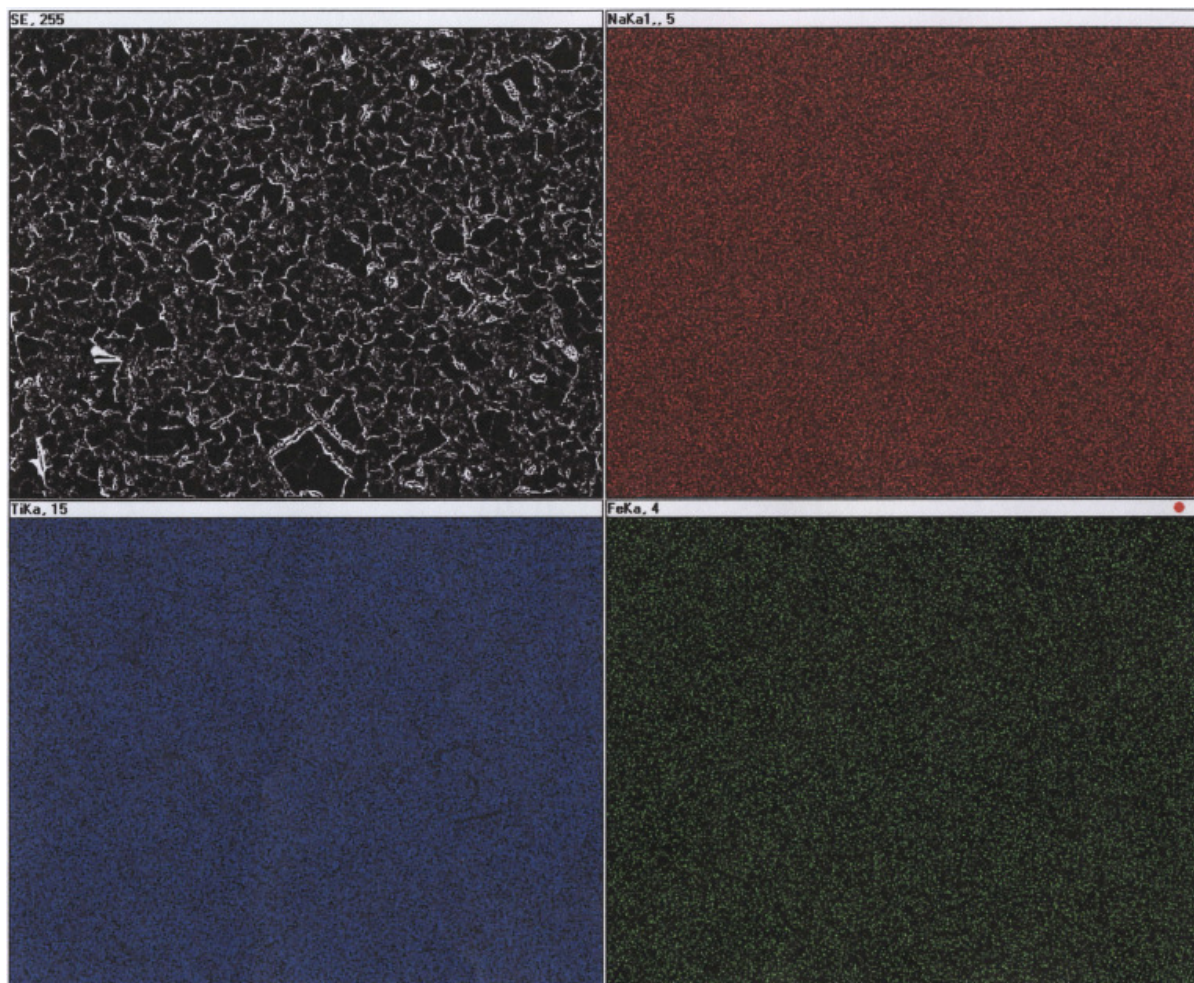


Abbildung 3.20: Verteilung von Natrium (oben rechts), Titan (unten links) und Eisen (unten rechts) in Probe 31-ox-T ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43]) und das Sekundär-Elektronen-Bild (oben links, 1 x 1 mm).

Es ist zu sehen, dass die Elemente homogen verteilt sind. Die abgerasterte Fläche ist 1 x 1 mm groß. EDS-Analysen an der gesamten Probe und mehreren Punkten der Probe 31-ox-T zeigen $91,91 \pm 4,39$ Atom-% Titan, $5,17 \pm 4,53$ Atom-% Natrium und $2,92 \pm 0,24$ Atom-% Eisen für die Punktmessungen und 90,99 Atom-% Titan, 5,54 Atom-% Natrium und 3,11 Atom-% Eisen für die gerasterte Fläche (siehe dazu Tabelle 3.13).

Da Natrium eine niedrige Ordnungszahl hat und somit ein Teil der durch den Elektronenstrahl

Tabelle 3.13: Messwerte der ED-Spektroskopie über die gerasterte Fläche von Probe 31-ox-T ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) gemittelt und drei Punktmessungen.

Messung	Atom-% Na	Atom-% Ti	Atom-% Fe
Fläche	5,54	90,99	3,11
1	2,83	94,34	2,82
2	3,00	93,86	3,15
3	9,70	87,52	2,78

erzeugten Röntgenquanten von der restlichen Probe absorbiert wird, wird der Natrium-Gehalt mit EDS zu gering bestimmt. Das Verhältnis der Anteile von Titan und Eisen in den Messungen beträgt 30:1. Dies passt zum eingesetzten Verhältnis Titan zu Eisen mit 32:1.

3.2.2.4 Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie

Eine Probe von Eisen-Freudenbergit (41-ox-190h, aus 80 mmol TiCl_4 und 26 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten und 192 h thermisch behandelt an Luft) wurde in einem bei 1300 °C ausgeheizten Korund-Tiegel mit einem ebenfalls ausgeheizten Referenz-Korund-Tiegel im DTA/TG-Gerät in Luft auf 1300 °C erhitzt. Wie in Abbildung 3.21 zu sehen ist, kommt es während des Aufheizens weder zu einer Massenänderung noch zu einer Wärmeänderung.

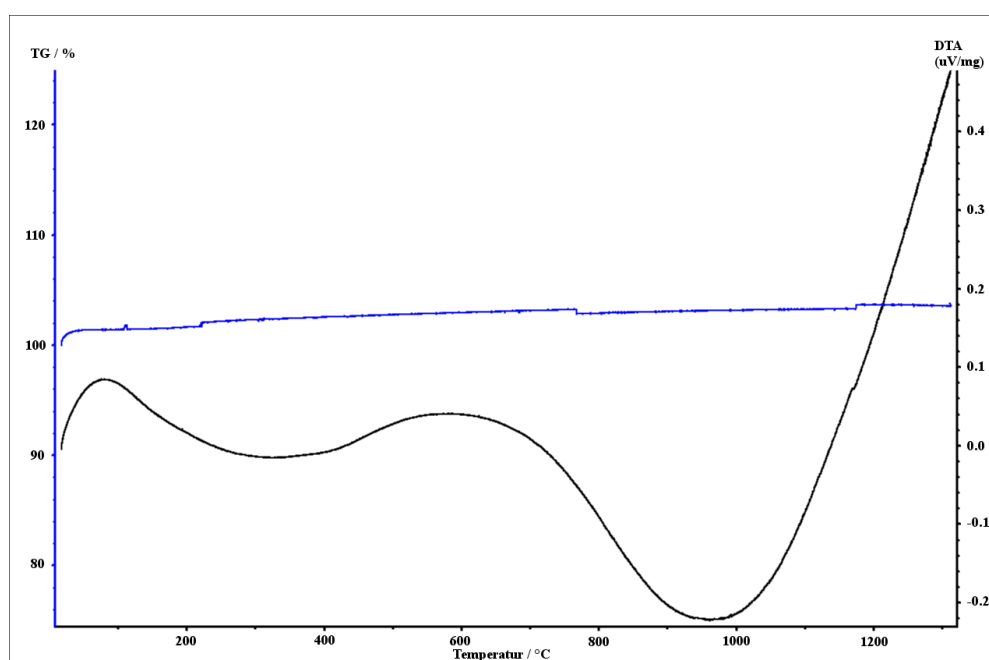


Abbildung 3.21: DTA/TG-Messung von Eisen-Freudenbergit (41-ox-190h) (Aufheizkurven), blau = Massenänderung in %, schwarz = Wärmeänderung in μV pro mg Probe.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 41-ox-190h nach der DTA/TG-Messung zeigt keine weiteren Phasen (Abbildung 3.22).

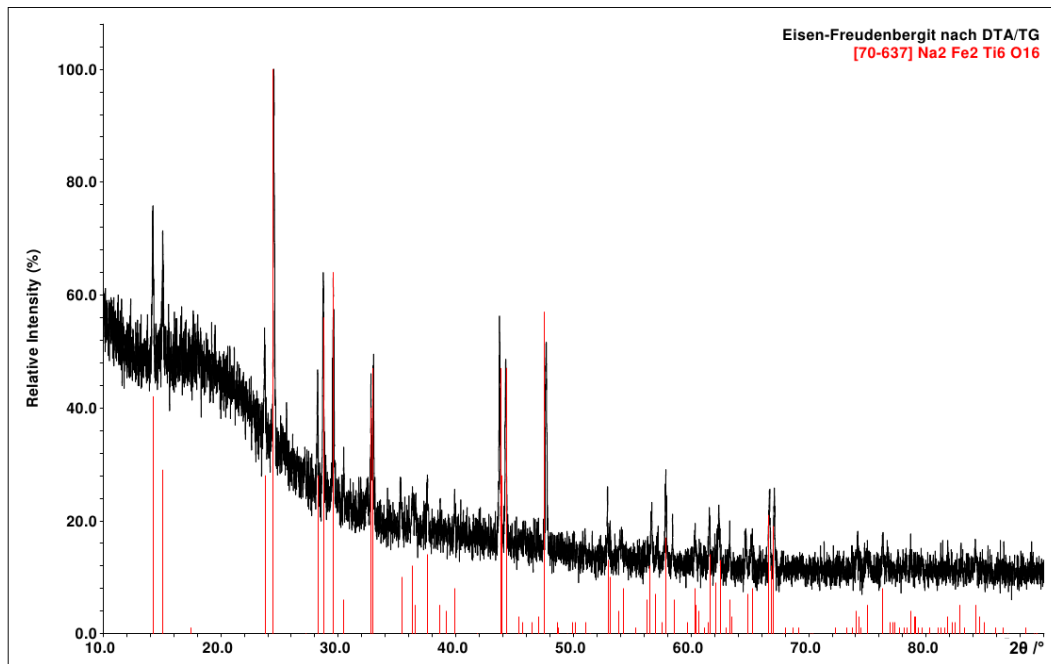


Abbildung 3.22: Röntgenpulverdiffraktogramm von Eisen-Freudenbergit (Probe 41-ox-190h) nach der DTA/TG-Messung, schwarz = gemessen, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Eisen-Freudenbergit [9].

Dies bedeutet, dass Eisen-Freudenbergit bis zu 1300 °C an Luft stabil ist. Es werden keine Phasenumwandlungen detektiert. Dies bestätigt die Ergebnisse der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie, die bis 800 °C durchgeführt werden konnte.

3.2.3 Struktur von Eisen-Freudenbergit ($\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$)

3.2.3.1 Strukturmodelle für Eisen-Freudenbergit in der Literatur

Es gibt drei Einträge für Pulverdiffraktogramme von Eisen-Freudenbergit in der Pulverdatenbank (Powder diffraction file - PDF [10]). In der darin erwähnten Originalliteratur sind bei manchen keine Gitterparameter, Atompositionen und Besetzungsfaktoren angegeben.

So wurde ein Reflexmuster für eine Verbindung mit der angenommenen Summenformel $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ von Safiullin et al. [32] beschrieben. Diese Phase wurde bei der Behandlung von Ilmenit mit Natriumcarbonat erhalten. Das Reflexmuster ähnelt dem von Frenzel [7] für Freudenbergit beschriebenen. Die wahrscheinliche Zusammensetzung wird erhalten aus der Stöchiometrie der Reaktion von Ilmenit mit Natriumcarbonat. Aufgrund der fehlenden Atomlagen und Besetzungsfaktoren und der ungenauen Beschreibung der Verbindung wird dieses Reflexmuster nicht verwendet.

Weiterhin wurde von Belokoneva et al. eine Verbindung untersucht, der die Summenformel $(\text{Na}_{0,35}\text{Fe}_{0,1})(\text{Ti}_{1,54}\text{Fe}_{0,46})(\text{Ti}_{1,81}\text{Fe}_{0,19})\text{O}_8$ zugewiesen wurde [49]. Die Struktur weist mit $a = 1229,6(11)$ pm, $b = 382,1(2)$ pm, $c = 650,5(5)$ pm und $\beta = 107,28(6)^\circ$ nahezu die gleichen Gitterparameter auf, wie die von McKie [8] beschriebenen Freudenbergit-Phase, $a = 1230,5$ pm, $b = 382,2$ pm, $c = 650,0$ pm und $\beta = 107,30^\circ$. Belokoneva et al. haben bei der Synthese ein Phasengemisch erhalten, bei dem die Freudenbergit-ähnliche Phase stark im Unterschuss vorhanden ist. Aus einem in der Schmelze erhaltenen Einkristall wurden die Gitterparameter, die Atompositionen und Atombesetzungen bestimmt. Abweichend von den sonst beschriebenen Freudenbergit-Phasen wird auch an der Natrium-Atomposition eine Eisenteilbesetzung diskutiert. Dies führt zu einer Aufspaltung mehrerer Hauptreflexe, die in den Pulverdiffraktogrammen dieser Arbeit nicht zu sehen sind. Deshalb wird hier das Strukturmodell von Belokoneva et al. [49] nicht verwendet.

In der Arbeit von Ishiguro et al. [9] wird ein hydrothermal hergestellter Einkristall untersucht. Er weist die Gitterparameter $a = 1226,7(6)$ pm, $b = 382,3(5)$ pm, $c = 648,3(3)$ pm und $\beta = 107,16(5)^\circ$ auf. In der Publikation wird dabei für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Titan-Atompositionen eine leicht unterschiedliche Mischbesetzung mit Eisen ermittelt (0,27 und 0,23). Das Verhältnis von Titan zu Eisen beträgt im Mittel 3:1. Dieses Strukturmodell passt bezüglich der Reflexlagen und -intensitäten des Pulverdiffraktogramms am besten zu den Pulverdiffraktogrammen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Deshalb wird dieser Datensatz als Ausgangsstruktur für die Rietveld-Verfeinerung verwendet.

3.2.3.2 Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$

Um die Struktur von Eisen-Freudenbergit und die Zusammensetzung der Verbindung genau zu bestimmen, wurde eine Probe am DESY/HASYLAB mit Synchrotronstrahlung (Beamline B2, $\lambda = 68,79$ pm, Ge(111)-Doppel-Monochromator, Ge(111)-Analysator, NaI-Szintillations-Zählrohr, Kapillare) pulverdiffraktometrisch untersucht. Das Verhältnis von Titan zu Eisen betrug der Synthese zufolge 3:1 (Probe 41-ox-100h). Das Pulverdiffraktogramm zeigte eine phasenreine Probe (Abbildung 3.23). Für die Anpassung des Diffraktogramms wird das Programm TOPAS 4.2 [14] genutzt. Der Untergrund wurde mit einer Funktion sechster Ordnung angepasst. Als Start-Strukturmodell wurde das aus der Literatur bekannte und an Einkristal-

len bestimmte Modell [9] für Eisen-Freundenbergit ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) genutzt. Die Reflexe wurden mit einer in das Programm integrierten pseudo-Voigt-Funktion angepasst. Zuerst wurden die Gitterparameter angepasst. Dann wurde der Nullpunkt verfeinert. Danach wurden sowohl Gitterparameter als auch Nullpunkt konstant gehalten und es wurden, in mehreren Durchgängen, erst die Atompositionen und dann die Besetzungsfaktoren variiert, bis diese sich nicht mehr änderten. Dabei wurden bei beiden kristallographischen Atomlagen von Titan, die mit Eisen teilbesetzt sind, die Besetzung der Position mit beiden Elementen gekoppelt und auf Vollbesetzung (gesamt eins) festgesetzt. Bei der Verfeinerung wurden die isotropen Auslenkungsfaktoren (B_{eq}) konstant gehalten, da, wenn freigegeben, physikalisch unsinnige Werte berechnet wurden. Ein Wert von $B_{eq} = 1$ entspricht den in anderen Programmen (z.B. GSAS [52, 53]) verwendeten $U_{iso} = 0,0125\text{\AA}^2$. Beide Werte sind über die Gleichung $U_{iso} = \frac{B_{eq}}{8\pi^2}$ miteinander verknüpft. Tabelle 3.14 zeigt die Gütefaktoren der Rietveld-Anpassung, Gitterparameter und Atompositionen. Die von Ishiguro et al. [9] aus Einkristallen bestimmten Gitterparameter sind vergleichend mit aufgenommen. In Tabelle 3.15 sind die Abstände und Winkel aufgeführt. Die aus der Verfeinerung erhalten Summenformel nach Beachtung der Multiplizität der Atomlagen, $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

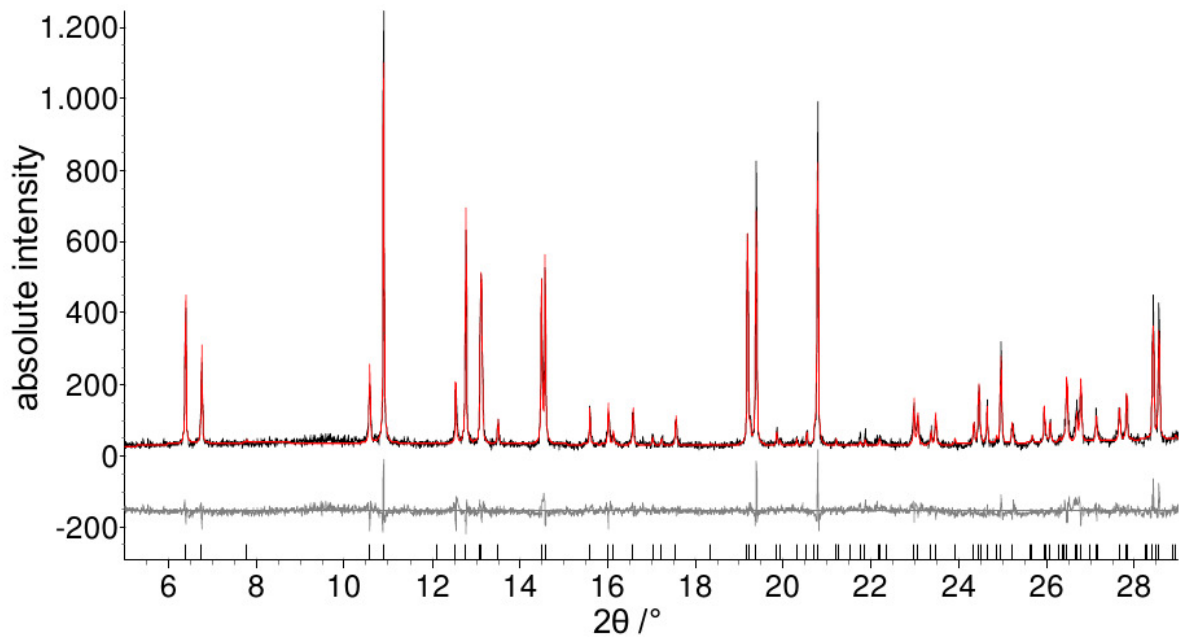


Abbildung 3.23: Pulverdiffraktogramm (Synchrotrondaten) von Eisen-Freundenbergit ($\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) (Probe 41-ox-100h), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.

Tabelle 3.14: Vergleich der Daten von $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] und $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [diese Arbeit], ($y/b = 0$).

Parameter	Ishiguro [9]	Diese Arbeit
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$
a /pm	1227,7(6)	1226,94(4)
b /pm	382,3(5)	381,58(1)
c /pm	648,3(3)	648,82(2)
β /°	107,16(5)	107,29(1)
V /pm ³	$290,7 \cdot 10^6$	$290,0 \cdot 10^6$
Wyckoff-Lage (Ti1/Fe1)	$4i$	$4i$
x/a	0,29759(8)	0,2982(5)
z/c	0,7106(2)	0,7074(9)
Besetzung	Ti1	0,73(2)
	Fe1	0,27(2)
Wyckoff-Lage (Ti2/Fe2)	$4i$	$4i$
x/a	0,39774(8)	0,3969(4)
z/c	0,3023(2)	0,3027(9)
Besetzung	Ti2	0,77(2)
	Fe2	0,23(2)
Wyckoff-Lage (Na)	$2a$	$2a$
x/a	0	0
z/c	0	0
Besetzung	1,00(4)	0,89(3)
Wyckoff-Lage (O1)	$4i$	$4i$
x/a	0,3725(4)	0,372(2)
z/c	0,9958(8)	0,000(3)
Besetzung	1	1
Wyckoff-Lage (O2)	$4i$	$4i$
x/a	0,2366(4)	0,235(2)
z/c	0,3465(8)	0,342(3)
Besetzung	1	1
Wyckoff-Lage (O3)	$4i$	$4i$
x/a	0,1349(4)	0,135(2)
z/c	0,7094(8)	0,713(3)
Besetzung	1	1
Wyckoff-Lage (O4)	$4i$	$4i$
x/a	0,4412(4)	0,446(2)
z/c	0,6333(8)	0,648(3)
Besetzung	1	1
R_{exp}		13,39
R_{wp}		18,38
R_p		14,32
GOF		1,37

Tabelle 3.15: Abstände und Winkel in Eisen-Freudenbergit ($\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Distanz 1-2 in pm	Distanz 1-3 in pm	Winkel 2-1-3
Ti1/Fe1	O1	O2	184,5	195,7; 226,5	100,5°; 171,1°
		O3		201,4	99,7°
		O4		196,3	90,1°
Ti1/Fe1	O2	O2	195,7; 226,5	195,7; 226,5	80,7°; 154,2°
		O3		201,4	81°; 89,2°
		O4		196,3	97,3°; 81°
Ti1/Fe1	O4	O3	196,3	201,4	170,2°
Ti1/Fe1	Ti2/Fe2	Ti2/Fe2	304,7; 320,2	304,7; 320,2	77,5°; 117,9°
		Ti1/Fe1		322,3	56,6°; 61,3°; 105,2°
Ti1/Fe1	Ti1/Fe1	Ti1/Fe1	322,3	322,3	72,6°
Ti1/Fe1	Na	Na	325,3	325,3	71,8°
Ti2/Fe2	O1	O2	189,6	207,7	105,2°
		O3		194,4	88,7°
		O4		185,8; 214,0	91,0°; 173,3°
Ti2/Fe2	O2	O4	207,7	185,8; 214,0	81,6°; 163,8°
Ti2/Fe2	O3	O2	194,4	207,7	79,7°
		O3		194,4	157,8°
		O4		185,8; 214,0	92,6°; 101,0°
Ti2/Fe2	O4	O4	185,8	214,0	82,2°
Ti2/Fe2	Ti2/Fe2	Ti1/Fe1	301,8	304,7; 320,2	74,4°; 118,3°
Ti2/Fe2	Ti1/Fe1	Ti1/Fe1	304,7; 320,2	304,7; 320,2	62,1°; 77,6°
Ti2/Fe2	Na	Na	325,2	325,2	71,8°
Na	O1	O2	247,1	307,2	
Na	O3	O4	283,6	289,8	

Das Pulverdiffraktogramm der Probe 41-ox-100h konnte gut angepasst werden. Die Gitterparameter und Atomlagen konnten verfeinert werden und stimmen mit den in der Literatur beschriebenen gut überein. Die Anpassung der Besetzungsfaktoren der Metallatome war erfolgreich. Die Ergebnisse führen, nach Berücksichtigung der Multiplizität der jeweiligen Atomlage, zu der Summenformel $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ für die Probe 41-ox-100h. Dies entspricht dem eingesetzten Verhältnis von Titan zu Eisen. Da sich in der Struktur Fe^{3+} auf einer Ti^{4+} -Position befindet, muss nach Substitution ein Ladungsausgleich erfolgen. Deshalb enthält die Verbindung weniger Natrium-Ionen als "Natriumtitanat" mit der idealisierten Summenformel $\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{16}$.

3.2.3.3 Strukturbeschreibung von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$

Die Abbildungen 3.24, 3.25, 3.26 und 3.27 zeigen die Elementarzelle auf Basis der verfeinerten Daten für $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

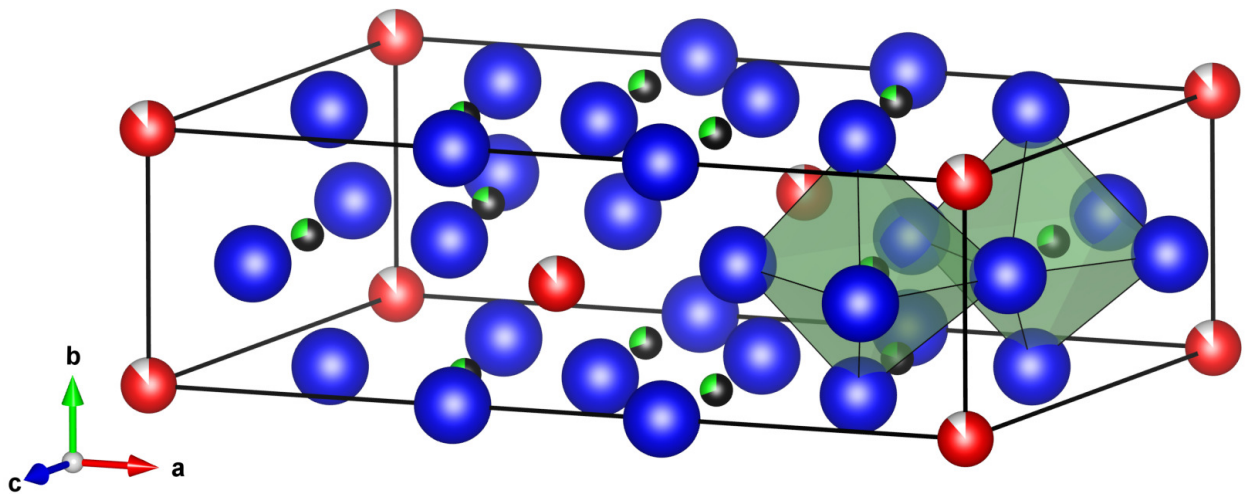


Abbildung 3.24: Elementarzelle von $\text{Na}_{1.8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = kanten-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Eisen-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

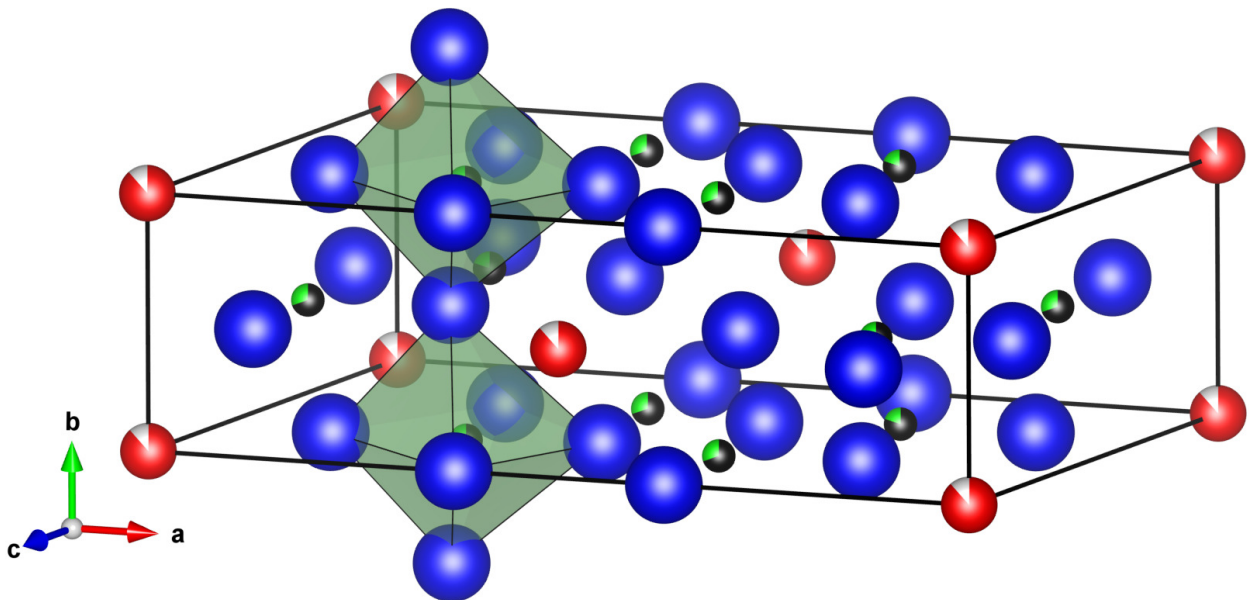


Abbildung 3.25: Elementarzelle von $\text{Na}_{1.8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = ecken-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Eisen-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

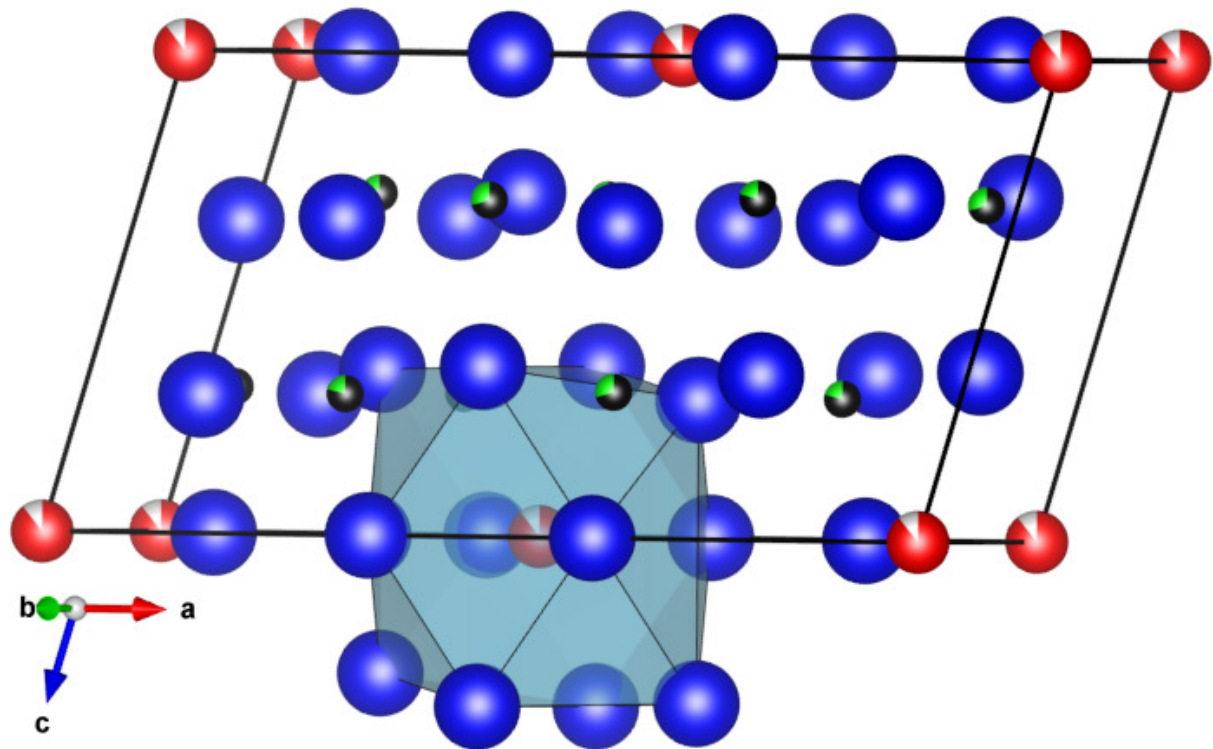


Abbildung 3.26: Elementarzelle von $\text{Na}_{1.8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

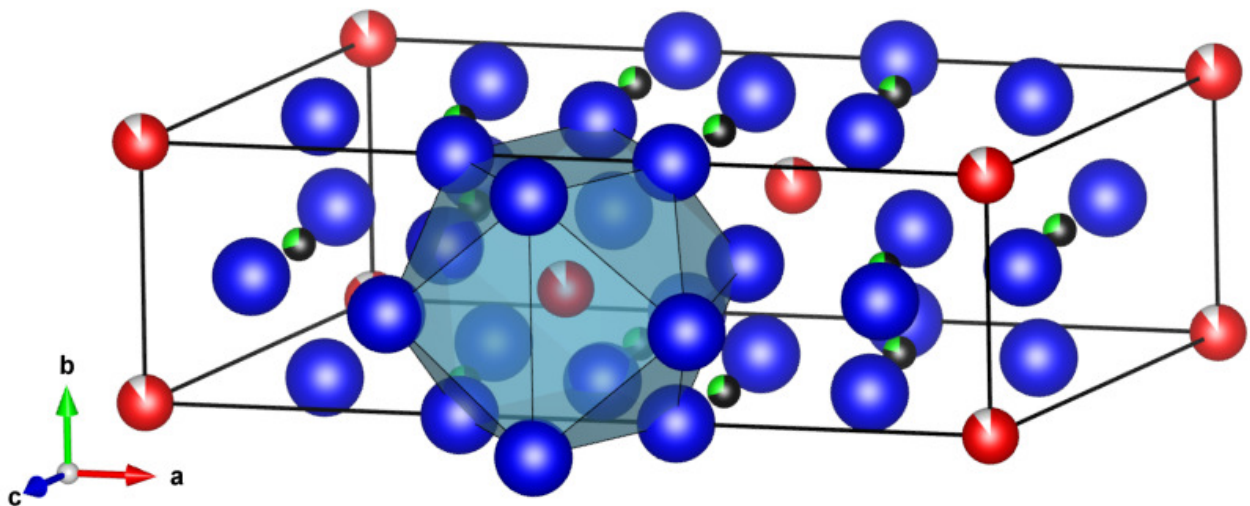


Abbildung 3.27: Elementarzelle von $\text{Na}_{1.8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

Die Eisen-Freudenbergit Struktur enthält ecken- und kanten-verknüpften TiO_6 -Oktaeder. Innerhalb einer Ebene (ac) und der versetzt darunter liegenden Ebene sind die Oktaeder kanten-verknüpft, hervorgehoben in Abb. 3.24. Übereinanderliegende Oktaeder (entlang b) bilden Ecken-Verknüpfungen, hervorgehoben in Abb. 3.25. Natrium-Atome sind von 12 ($4+4+4$) Sauerstoff-Atomen koordiniert, die einen verzerrten Würfel mit vier überkappten Flächen bilden (Abb. 3.26 und 3.27). Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Titan-Atompositionen sind statistisch zu 0,20(6) und 0,30(7) mit Eisen-Atomen besetzt. Die Abstände zwischen den Metall- und den koordinierenden Sauerstoff-Atomen betragen zwischen 184,5 pm und 226,5 pm für Titan-Atomposition 1 und zwischen 185,8 pm und 214,0 pm für Titan-Atomposition 2. Der Abstand der Titan-Atome zu den Natrium-Atomen beträgt 325,2 pm. Die Metall-Atome sind zwischen 301,8 pm und 322,3 pm voneinander entfernt. Die Natrium-Atome befinden sich in 247,1 pm (4x) Entfernung von Sauerstoff-Atomen in der ab -Ebene und in 283,6 pm (2x) bzw. 307,2 pm (2x) Entfernung in der ac -Ebene. Mit 289,8 pm (4x) sind die Natrium-Atome leicht versetzt in der cb -Ebene entfernt von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Der Abstand zwischen Titan- bzw. Eisen-Atomen und den Sauerstoff-Atomen ist vergleichbar mit dem in Pseudo-Brookit (186,5-221,5 pm), in dem ebenfalls eine gemischt-besetzte Titan/Eisen-Atomposition oktaedrisch koordiniert ist [6]. Auch im $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ sind die oktaedrisch koordinierten Titan-Atome zwischen 190,9(4) und 227,9(4) pm vom Sauerstoff-Atom entfernt [54] und im $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_5$ zwischen 198,56(1) und 206,07(1) pm [55]. Die Metall-Atome sind etwas weiter voneinander entfernt als in Pseudo-Brookit (294,4(6) pm [6]). Somit kann der Abstand der oktaedrisch koordinierenden Sauerstoff- Atome vom Metallzentrum als typisch für gemischt-besetzte Titan/Eisen-Atompositionen betrachtet werden.

3.3 Synthese und Charakterisierung von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

3.3.1 Synthese von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

3.3.1.1 Darstellung durch Präzipitation und Calcinieren

Die Darstellung von Zink-Freudenbergit wurde in der Literatur bislang nicht beschrieben. Die Verbindung wird zwar bei Bayer et al. [31] als Phase mit Freudenbergit-Struktur erwähnt, aber es werden keine weiteren Angaben gemacht.

Die Zink-Freudenbergit-Proben wurden gemäß der allgemeinen Vorschrift zur Synthese durch Präzipitation (Kap. 2.1.1) aus 9,7 ml (91 mmol) TiCl_4 (Merck KGaA, $\geq 99\%$) und zwischen 1,778 g und 4,223 g (13 bis 31 mmol) ZnCl_2 (Fluka Chemie GmbH, $\geq 98\%$) mit verdünnter Natronlauge (40 g NaOH (Merck KGaA, p.A.) in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst) in deionisiertem Wasser zügig präzipitiert. Die homogenisierte, bei 110 °C 16 h getrocknete Probe wurde im Korund-Tiegel in das Quarzglas-Rohr des Ofens gegeben und im Sauerstoff-Strom (30 l/h) calciniert. Das Temperaturprogramm bestand aus einer Heizrate von 15 °C/min auf 800 °C, dem Halten der Temperatur (8 h) und anschließendem Abkühlen mit 15 °C/min auf Raumtemperatur. Im Anschluss wurde das Pulver mit deionisiertem Wasser gewaschen, um noch vorhandenes NaCl auszuwaschen. Das Produkt wurde dann nochmals im Trockenschrank über Nacht getrocknet.

Tabelle 3.16 zeigt die Zink-Freudenbergit-Proben, ihre thermische Behandlung und die angewandten Charakterisierungsmethoden.

Tabelle 3.16: Übersicht der Zink-Freudenbergit-Ansätze.

Probe	n(Ti) in mmol	n(Zn) in mmol	Bemerkungen	Charakterisierungsmethoden
SB4	91	31	Calcinierung bei 800 °C 8 h, O ₂ -Strom	Pulverdiffraktometrie
SB5	91	21	Calcinierung bei 800 °C 8 h, O ₂ -Strom	Pulverdiffraktometrie
SB6	91	13	Calcinierung bei 800 °C 8 h, O ₂ -Strom	Pulverdiffraktometrie Synchrotronpulverdiffraktometrie REM/EDS diffuse Reflexion
GB49	91	13	Reproduktion von SB6 gleiche Reaktionsbedingungen	Pulverdiffraktometrie

3.3.1.2 Variation des Zinkgehalts in Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

Gemäß der gewählten Verhältnisse der Ausgangsstoffe konnten Freudenbergit-artige Verbindungen mit Zusammensetzungen von $\text{Na}_2\text{Fe}_{1,14}\text{Ti}_{6,86}\text{O}_{16}$ bis $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ phasenrein erhalten werden. Um zu prüfen, ob dieser Zusammensetzungsbereich auch mit Zink statt Eisen existiert, wurden Proben mit verschiedenen Titan-Zink-Verhältnissen hergestellt und mittels Röntgenbeugung auf Phasenreinheit untersucht. Die Versuche und die erhaltenen kristallinen Phasen sind in Tabelle 3.17 aufgeführt.

Tabelle 3.17: Variation des Zinkgehalts der Zink-substituierten Natriumtitanat-Proben vom Freudenbergit-Strukturtyp.

Probe	n(Ti) in mmol	n(Zn) in mmol	Verhältnis Ti:Fe	Produkte
SB4	91	31	3:1	Freudenbergit, Rutil, ZnTiO_3
SB5	91	21	4,3:1	Rutil, ZnTiO_3
SB6	91	13	7:1	Freudenbergit
GB49	91	13	7:1	Freudenbergit

Die erhaltenen Proben waren farblos. Für Ausgangszusammensetzungen von Titan zu Zink von 3:1 und 4,3:1 wurden neben einer Freudenbergit-artigen Phase auch die Nebenprodukte Rutil und ein Zink-haltiger Perovskit identifiziert. Einzig die Probe mit der Zusammensetzung Titan zu Zink 7:1 (91 mmol TiCl_4 und 13 mmol ZnCl_2) resultierte nach der thermischen Behandlung bei 800 °C in einer phasenreinen Probe.

3.3.2 Charakterisierung von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

3.3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von Zink-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

Die neue Zink-haltige Freudenbergit-Phase wurde diffraktometrisch mit Eisen-Freudenbergit ($\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [diese Arbeit]) verglichen. Die Reflexlagen und -intensitäten stimmen recht gut überein. Abweichungen sind zu erwarten, falls Zink statt Eisen in diese Verbindung eingebaut wurde. Zn^{2+} -Ionen haben einen Radius von 74 pm und Fe^{3+} -Ionen einen Radius von 65 pm [56]. Somit ist eine Änderung der Gitterparameter zu erwarten.

In Abbildung 3.28 wird das Pulverdiffraktogramm der Probe SB6 (91 mmol TiCl_4 und 13 mmol ZnCl_2) gezeigt und mit den Reflexlagen aus [9] verglichen. Es wurde vermutet, dass eine Zink-haltige Freudenbergit-Phase mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{ZnTi}_7\text{O}_{16}$ entstanden war.

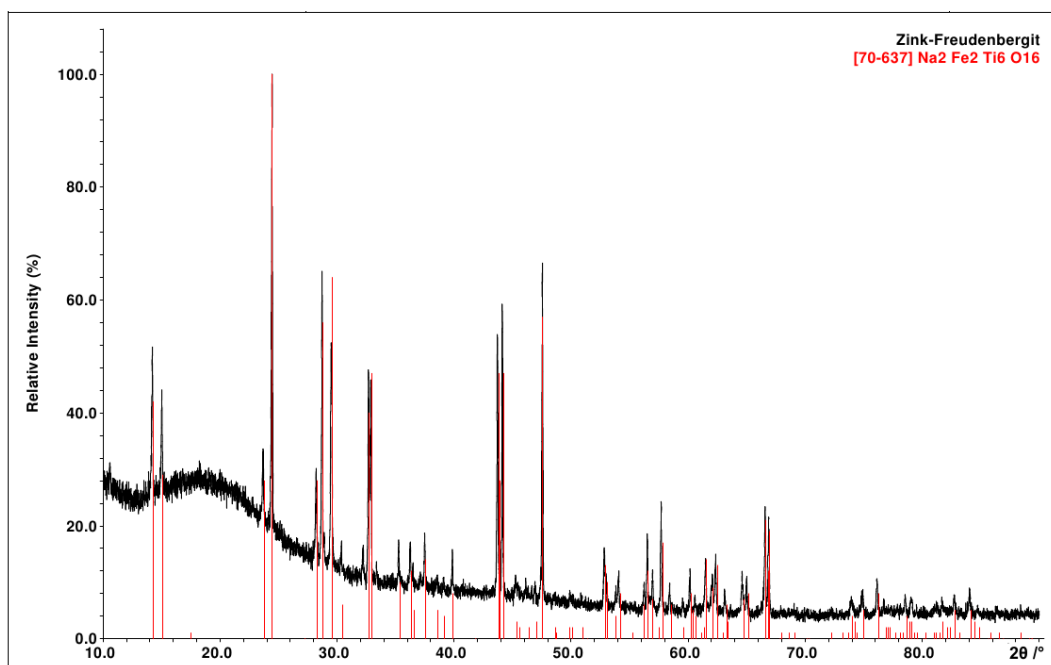


Abbildung 3.28: Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe SB6 (Ti:Zn - 7:1), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Eisen-Freudenbergit [9].

3.3.2.2 Rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen an einer Zink-haltigen Verbindung vom Freudenbergit-Strukturtyp

Um zu klären, wie die Homogenität und Partikelgröße der neuen Verbindung beschaffen ist, wurde eine calcinierte Probe auf einem Probenträger für Rasterelektronenmikroskopie präpariert und mit Gold beschichtet. Die gefällte, getrocknete Probe SB6 wurde vor dem Calciniervorgang mit einem Druck von 10 t zu einem kompakten Probenkörper gepresst. Nach dem

Calcinieren wurde der Pressling leicht im Achatmörser zerkleinert. Abbildung 3.29 zeigt Rasterelektronenmikroskopbilder der Probe SB6, mit 400, 800 und 7500-facher Vergrößerung. Die verwendete Probe SB6 wurde aus 91 mmol TiCl_4 und 13 mmol ZnCl_2 mit verdünnter Natronlauge präzipitiert und für 8 h bei 800 °C im Sauerstoffstrom calciniert. Sie ist laut Röntgenbeugungsuntersuchungen einphasig.

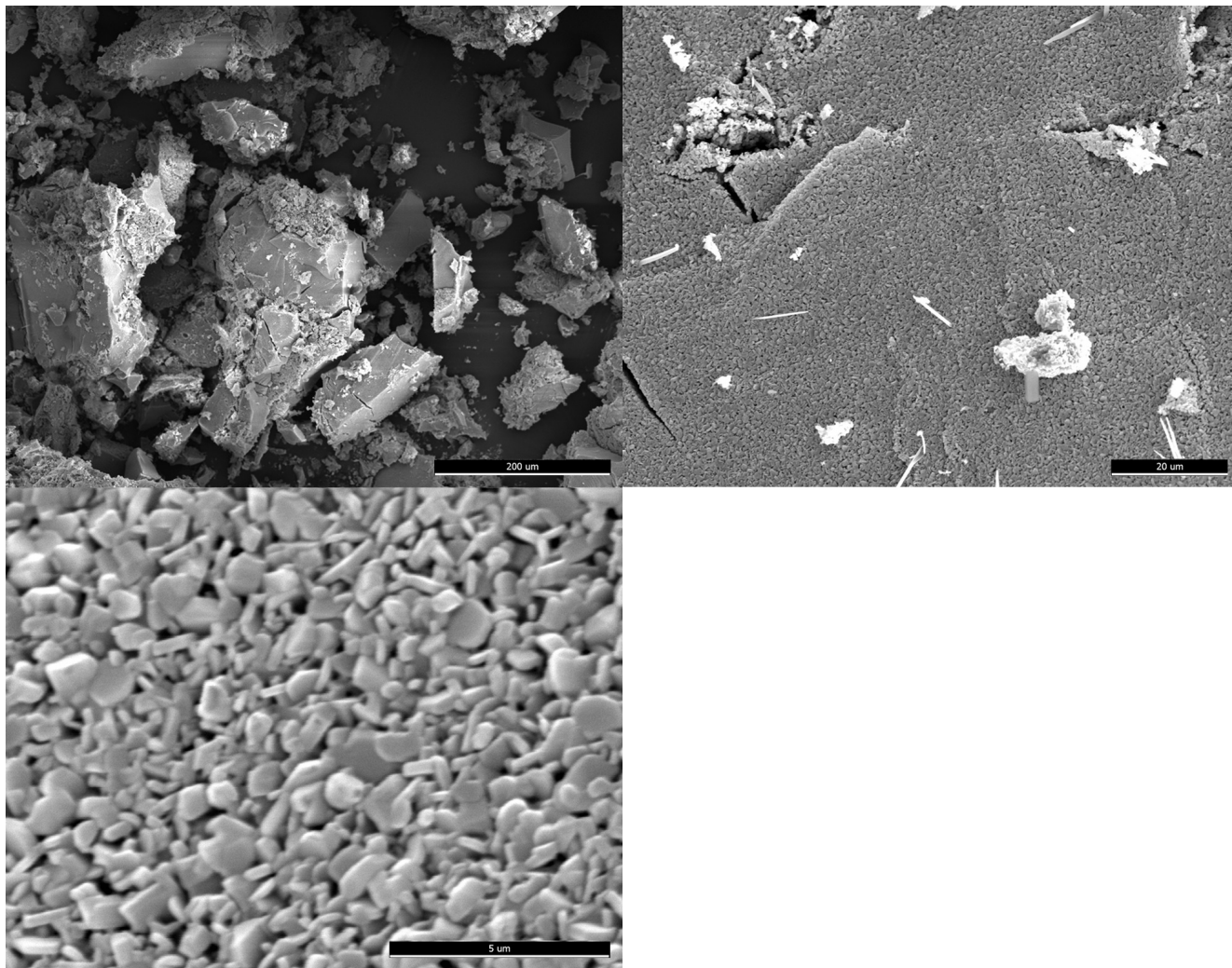


Abbildung 3.29: Rasterelektronenmikroskopbilder von Probe SB6, Zink-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_2\text{ZnTi}_7\text{O}_{16}$), links oben 400-fache Vergrößerung (Skala = 200 μm), rechts oben 800-fache Vergrößerung (Skala = 20 μm), links unten 7500-fache Vergrößerung (Skala = 5 μm), Pulverprobe mit Gold beschichtet.

Auf der Abbildung 3.29 links oben, bei 400-facher Vergrößerung, sind große Teilchen zu erkennen. Dies ist zu erwarten, da der Pressling nach dem Calcinieren nicht stark zerkleinert wurde. Rechts oben, bei 800-facher Vergrößerung, erscheint die Oberfläche strukturiert. Dies deutet auf eine Teilchengröße von unter 2 μm hin, da die Skala bei dieser Vergrößerung 20 μm beträgt. Auf der Abbildung 3.29 links unten ist ein Ausschnitt der Probe SB6 mit 7500-facher Vergrößerung zu sehen. Es ist eine starke Strukturierung zu erkennen. Dies sind Partikel mit einer

Größe von einigen 100 nm bis zu etwa 1 μm Größe. Die Teilchengröße ist kleiner als beim Eisen-Freudenbergit (siehe Abbildung 3.19).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) zeigte für mehrere Partikel einen Atom-%-Anteil von Titan und Zink von $83,54 \pm 3,77$ Atom-% und $16,46 \pm 13,77$ Atom-% (siehe Tabelle 3.18). Dies entspricht nahezu dem bei der Synthese eingesetzten Verhältnis von 91 mmol TiCl_4 und 13 mmol ZnCl_2 (7:1). Es wurde nur das Verhältnis Titan zu Zink bestimmt, da die Probe mit Gold beschichtet war um eine Aufladung der Partikel zu verhindern. Leichte Elemente wie Natrium oder Sauerstoff, die auch in der Probe vorhanden sind, können aufgrund der Beschichtung nur ungenau bestimmt werden. Der große Fehler bei der Bestimmung des Zinkanteils kann ebenfalls durch die Goldbeschichtung erklärt werden. Die $L_{\alpha 1}$ -Kante von Gold (9,705 keV) liegt im gleichen Bereich wie die K-Kante von Zink (9,673 keV).

Tabelle 3.18: Messwerte der ED-Spektroskopie von unterschiedlichen Teilchen der Probe SB6.

Messung	Atom-% Ti	Fehler	Atom-% Zn	Fehler
1	82,15	2,27	17,85	10,02
2	83,13	2,36	16,87	13,36
3	85,34	1,97	14,66	8,82

3.3.3 Strukturbestimmung von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ mittels Pulverdiffraktometrie

3.3.3.1 Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$

Um die Struktur vom Zink-substituierten Natriumtitanat zu bestimmen, wurde eine Probe am DESY/HASYLAB mit Synchrotronstrahlung (Beamline B2, $\lambda = 99,9615 \text{ pm}$, Ge(111)-Doppel-Monochromator, Ge(111)-Analysator, NaI-Szintillations-Zählrohr, Film) pulverdiffraktometrisch untersucht. Das Verhältnis von Titan zu Zink betrug der Synthese zufolge 7:1 (Probe SB6). Als Strukturmodell der Verfeinerung wurde die Struktur von Eisen-Freudenbergit [diese Arbeit] (vgl. Kap. 3.2.3.2) verwendet. Die beiden kristallographisch verschiedenen Positionen der Titan-Atome wurden jeweils mit 0,88 Titan und 0,12 Zink (Ti1/Zn1 und Ti2/Zn2) als Startwerte teilbesetzt.

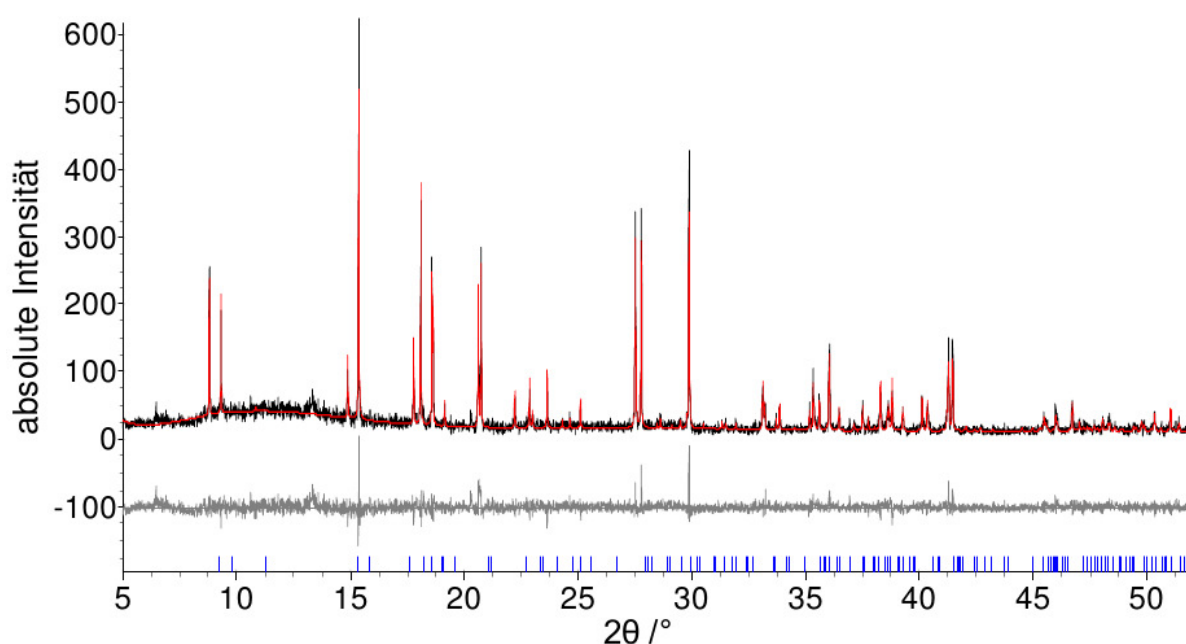


Abbildung 3.30: Pulverdiffraktogramm (Synchrotron) von Zink-substituiertem Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$) (Probe SB6), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.

Für die Anpassung des Diffraktogramms (Abbildung 3.30) wurde das Programm TOPAS 4.2 [14] genutzt. Der Untergrund wurde mit einer Funktion zwölfter Ordnung angepasst. Die Reflexe wurden mit einer in das Programm integrierten pseudo-Voigt-Funktion angepasst. Es wurden zuerst die Gitterparameter angepasst und dann der Nullpunkt verfeinert. Danach wurden die Gitterparameter und der Nullpunkt konstant gehalten und in mehreren Durchgängen erst die Atompositionen und dann die Besetzungsfaktoren angepasst, bis diese sich nicht mehr änderten. Dabei wurden bei beiden kristallographisch unterschiedlichen Atomlagen von Titan, die mit Zink teilbesetzt sind, die Besetzung der Position mit beiden Elementen gekoppelt und auf gesamt eins (Vollbesetzung) festgesetzt. Tabelle 3.19 zeigt die Gütefaktoren der Rietveld-Anpassung, Gitterparameter und Atompositionen. In Tabelle 3.20 sind die Abstände und Winkel aufgeführt.

Tabelle 3.19: Vergleich von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, ($y/b = 0$).

Parameter	Eisen-Freudenbergit [diese Arbeit]	Zink-substituierter Freudenbergit
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$
a /pm	1226,94(4)	1230,07(3)
b /pm	381,58(1)	381,97(1)
c /pm	648,82(2)	649,60(2)
β /°	107,29(1)	107,22(1)
V /pm ³	$290,0 \cdot 10^6$	$291,5 \cdot 10^6$
Wyckoff-Lage (Ti1/Zn1)	$4i$	$4i$
x/a	0,2982(5)	0,2997(5)
z/c	0,7074(9)	0,7111(6)
Besetzung Ti1	0,80(6)	0,75(4)
M1	0,20(6)	0,25(4)
Wyckoff-Lage (Ti2/Zn2)	$4i$	$4i$
x/a	0,3969(4)	0,3982(5)
z/c	0,3027(9)	0,3017(9)
Besetzung Ti2	0,70(7)	0,88(4)
M2	0,30(7)	0,12(4)
Wyckoff-Lage (Na)	$2a$	$2a$
x/a	0	0
z/c	0	0
Besetzung	0,89(3))	0,95(3)
Wyckoff-Lage (O1)	$4i$	$4i$
x/a	0,372(2)	0,365(2)
z/c	0,000(3)	0,000(3)
Besetzung	1	1
Wyckoff-Lage (O2)	$4i$	$4i$
x/a	0,235(2)	0,235(2)
z/c	0,342(3)	0,337(3)
Besetzung	1	1
Wyckoff-Lage (O3)	$4i$	$4i$
x/a	0,135(2)	0,129(2)
z/c	0,713(3)	0,705(3)
Besetzung	1	1
Wyckoff-Lage (O4)	$4i$	$4i$
x/a	0,446(2)	0,443(2)
z/c	0,648(3)	0,642(3)
Besetzung	1	1
R_{exp}	13,39	20,23
R_{wp}	18,38	22,01
R_p	14,32	17,26
GOF	1,37	1,09

Tabelle 3.20: Abstände und Winkel in Zink-substituierten Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Distanz 1-2 in pm	Distanz 1-3 in pm	Winkel 2-1-3
Ti1/Zn1	O1	O2	181,3	195,6; 232,9	99,9°; 174,9°
		O3		208,2	99,0°
		O4		195,2	94,9°
Ti1/Zn1	O2	O2	195,5; 232,9	195,5; 232,9	80,8°; 155,2°
		O3		208,2	81,2°; 89,2°
		O4		195,2	79,9°; 96,5°
Ti1/Zn1	O4	O3	195,1	208,2	166,0°
Ti1/Zn1	Ti2/Zn2	Ti2/Zn2	307,5; 323,5	307,5; 323,5	76,8°; 117,6°
		Ti1/Zn1		327,2	56,4°; 61,2°; 104,1°
Ti1/Zn1	Ti1/Zn1	Ti1/Zn1	327,2	327,2	71,4°
Ti1/Zn1	Na	Na	324,0	324,0	72,2°
Ti2/Zn2	O1	O2	187,5	212,4	101,2°
		O3		193,8	89,6°
		O4		187,3; 211,1	95,5°; 177,3°
Ti2/Zn2	O2	O4	212,5	187,3; 211,1	81,5°; 163,3°
Ti2/Zn2	O3	O2	193,8	212,4	80,5°
		O3		193,8	160,4°
		O4		187,3; 211,1	90,8°; 99,8°
Ti2/Zn2	O4	O4	187,3	211,1	81,8°
Ti2/Zn2	Ti2/Zn2	Ti1/Zn1	301,5	307,5; 323,5	73,5°; 118,3°
Ti2/Zn2	Ti1/Zn1	Ti1/Zn1	307,5; 323,5	307,5; 323,5	62,4°; 76,8°
Ti2/Zn2	Na	Na	324,2	324,2	72,2°
Na	O1	O2	253,0	303,7	
Na	O3	O4	283,0	293,2	

Die Struktur der Probe SB6 (Titan zu Zink - 7:1) konnte aus der Anpassung des Pulverdiffraktogramms bestimmt werden. Die Zusammensetzung wurde zu $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ bestimmt. Das entspricht im Rahmen der Fehlergrenzen dem eingesetzten Verhältnis Titan zu Zink. Die Gitterparameter und Atomlagen konnten verfeinert werden.

3.3.3.2 Strukturbeschreibung von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$

Die Abbildungen 3.31, 3.32 und 3.33 zeigen die Elementarzelle von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$.

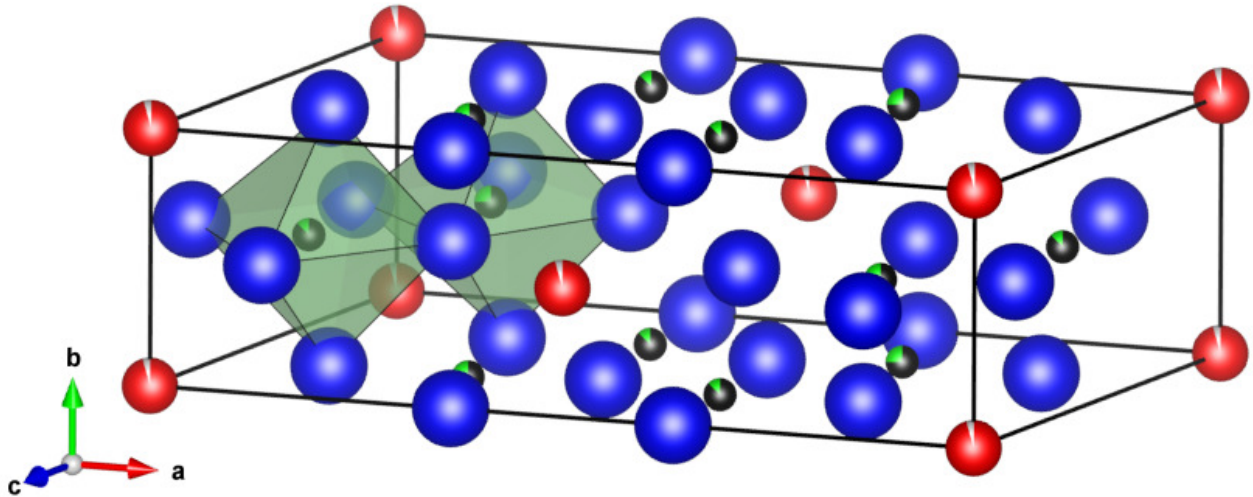


Abbildung 3.31: Elementarzelle von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Zink-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = kanten-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Zink-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

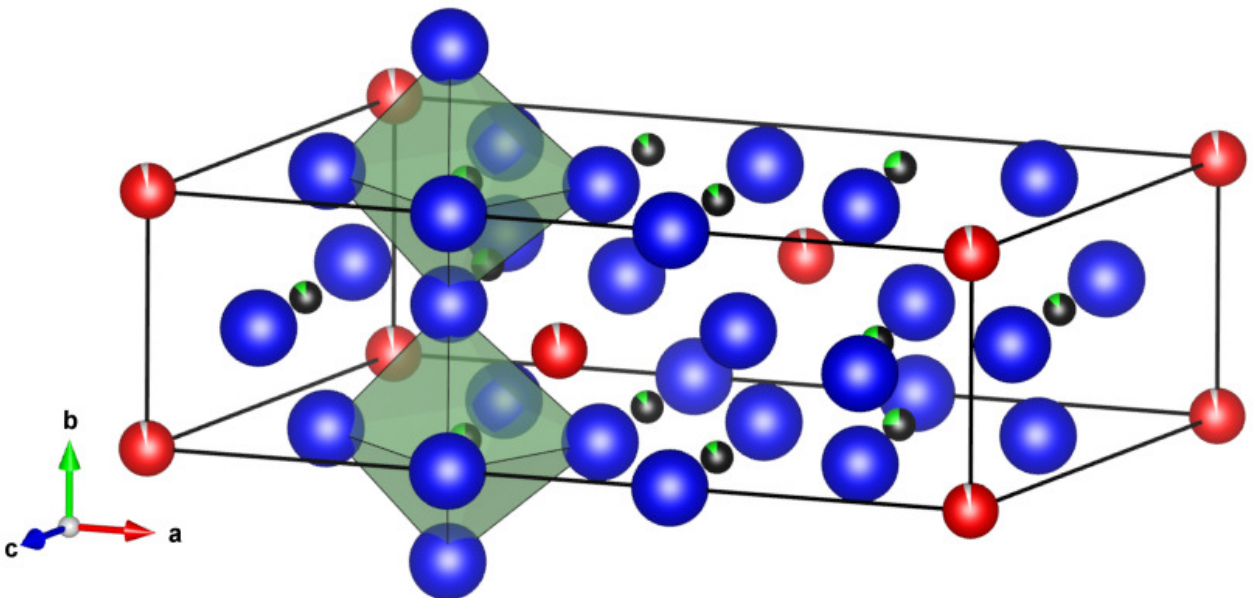


Abbildung 3.32: Elementarzelle von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Zink-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = ecken-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Zink-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

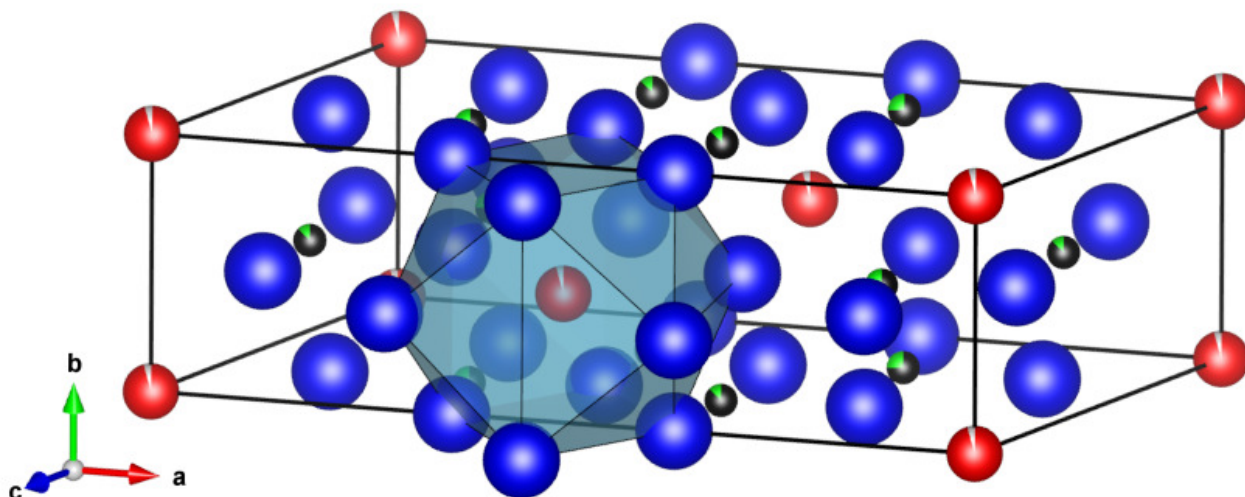


Abbildung 3.33: Elementarzelle von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Zink-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

Die Zink-haltige Verbindung mit Freudenbergit-Struktur besteht, ebenso wie die Eisen-Freudenbergit-Struktur, aus ecken- und kanten-verknüpften TiO_6 -Oktaedern. Innerhalb einer Ebene (ac) und versetzt darunter liegend sind die Oktaeder kanten-verknüpft. Übereinanderliegende Oktaeder (entlang b) bilden Ecken-Verknüpfungen. Natrium-Atome sind von 12 ($4+4+4$) Sauerstoff-Atomen koordiniert, die einen verzerrten Würfel mit vier überkappten Flächen bilden. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Titan-Atompositionen sind statistisch zu 0,25(4) und 0,12(4) mit Zink-Atomen besetzt. Die Abstände zwischen den Metall- und den koordinierenden Sauerstoff-Atomen betragen zwischen 181,3 pm und 232,9 pm für Titan-Atomposition 1 und zwischen 187,3 pm und 212,4 pm für Titan-Atomposition 2. Dies entspricht nahezu den Abständen zwischen Titan-Atomen und den Sauerstoff-Atomen in $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2$, die zwischen 193,0(5) pm und 219,2(5) pm liegen [54]. Das Sauerstoff-Atom-Oktaeder um die Titan/Zink- Atomposition mit dem höheren Zinkgehalt ist im Vergleich zum Eisen-Freudenbergit etwas stärker verzerrt, während im anderen Oktaeder kürzere Abstände zwischen den Metall-Atomen und den Sauerstoff-Atomen zu beobachten sind. Der Abstand der Titan-Atome zu den Natrium-Atomen beträgt 324,0 pm. Die Metall-Atome sind zwischen 307,5 pm und 323,5 pm voneinander entfernt. Die Natrium-Atome befinden sich in 253,0 pm (4x) Entfernung von Sauerstoff-Atomen in der ab - Ebene und in 283,0 pm (2x) bzw. 303,7 pm (2x) Entfernung in der ac - Ebene. Mit 293,2 pm (4x) sind die Natrium-Atome leicht versetzt in der cb - Ebene entfernt von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Dadurch ist das Koordinationspolyeder um die Natrium-Atome beim Zink-substituierten Natriumtitanat mit Freudenbergit-Struktur weniger verzerrt als beim Eisen-Freudenbergit.

3.4 Synthese und Charakterisierung von Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Kupfer-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

3.4.1 Darstellung durch Präzipitation und Calcinieren

Die Synthese von Verbindungen anderer Metalltitanate mit Freudenbergit-Struktur durch Festkörperreaktion ist literaturbekannt [31]. Allerdings wurden die Phasen, in denen Titan durch andere Metalle als Eisen substituiert wurde nicht charakterisiert.

In dieser Arbeit wurden Proben der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Al}$ und Zr) gemäß der allgemeinen Vorschrift zur Synthese durch Präzipitation (Kap. 2.1.1) aus 81 bis 100 mmol Titantetrachlorid (Merck KGaA, $\geq 99\%$) und zwischen 6,5 und 30 mmol Metallchlorid (Mangan(II)-chlorid Dihydrat (Merck KGaA, $\geq 99\%$), Nickel(II)-chlorid Dihydrat (Merck KGaA, $\geq 97\%$), Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat (Merck KGaA, reinst), Kupfer(II)-chlorid (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$), Zinn(II)-chlorid Dihydrat (Merck KGaA, zur Analyse), Aluminiumhydroxid (Merck KGaA, rein) und Zirkonium(IV)-chlorid (Merck KGaA, $\geq 98\%$)) mit verdünnter Natronlauge (40 g NaOH (Merck KGaA, p.A.) in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst) in deionisiertem Wasser präzipitiert. Die im Achatmörser homogenisierte, bei 100 °C 16 h getrocknete Probe wurde im Korund-Tiegel in das Quarzglas-Rohr des Ofen gegeben und entweder an Luft oder im Sauerstoff-Strom (30 l/h) calciniert. Das Temperaturprogramm bestand aus einer Heizrate von 15 °C/min auf 800 °C, dem Halten der Temperatur (8 h) und anschließendem Abkühlen mit 15 °C/min auf Raumtemperatur. Abweichend wurden die Proben SB13-18 und SB22-24 in Ethanol / Wasser-Mischungen und die Proben SB26-28 in reinem Ethanol präzipitiert. Die zum Neutralisieren verwendete verdünnte Natronlauge wurde in den entsprechenden Ethanol / Wasser-Mischungen angesetzt.

Tabelle 3.21 zeigt die Ansätze, die thermische Behandlung und die angewandten Charakterisierungsmethoden.

Tabelle 3.21: Übersicht der Ansätze zur Synthese von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Co, Cu, Sn, Al, Zr}$).

Probe	Metall	n(Ti) in mmol	n(M) in mmol	Bemerkungen	Charakterisierungsmethoden
40-ox	Mn	80	10	Calcinierung bei 800 °C 300 min an Luft	Pulverdiffraktometrie Synchrotronpulverdiffraktometrie REM/EDS diffuse Reflexion
43-ox	Mn	80	26	Calcinierung bei 800 °C 300 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
44-ox	Ni	80	10	Calcinierung bei 800 °C 8 h an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion
46-ox	Ni	90	13	Calcinierung bei 800 °C 8 h an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion

Probe	Metall	n(Ti) in mmol	n(M) in mmol	Bemerkungen	Charakterisierungs- methoden
45-ox	Co	80	10	Calcinierung bei 800 °C 200 h an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion
35-ox	Cu	100	7,5	Calcinierung bei 800 °C 300 min an Luft	Pulverdiffraktometrie diffuse Reflexion
SB3	Sn	90	13	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB2	Sn	90	21	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB1	Sn	90	30	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB12	Al	90	13	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB11	Al	90	21	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB10	Al	90	30	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB21	Zr	45	6,5	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB20	Zr	45	11	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB19	Zr	45	15	Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB13	Ni	90	13	Präzipitation in 75% H ₂ O / 25% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB14	Ni	45	6,5	Präzipitation in 50% H ₂ O / 50% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB15	Ni	45	6,5	Präzipitation in 25% H ₂ O / 75% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB26	Ni	45	11	Präzipitation in Ethanol; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB16	Co	55	7,8	Präzipitation in 75% H ₂ O / 25% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie

Probe	Metall	n(Ti) in mmol	n(M) in mmol	Bemerkungen	Charakterisierungs- methoden
SB17	Co	45	7,5	Präzipitation in 50% H ₂ O / 50% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB18	Co	36	5,2	Präzipitation in 25% H ₂ O / 75% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB28	Co	45	11	Präzipitation in Ethanol; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB22	Mn	91	13	Präzipitation in 75% H ₂ O / 25% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB23	Mn	45	6,8	Präzipitation in 50% H ₂ O / 50% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB24	Mn	45	6,6	Präzipitation in 25% H ₂ O / 75% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie
SB27	Mn	45	11	Präzipitation in 25% H ₂ O / 75% EtOH; Calcinierung bei 800 °C 180 min an Luft	Pulverdiffraktometrie

Die Proben, die durch Präzipitation verschiedener Metallsalze mit Titan-tetrachlorid erhalten wurden, wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. In Tabelle 3.22 sind die verschiedenen Ansätze und die durch Röntgenbeugung identifizierten Produkte sowie ihre Farbe aufgeführt.

Tabelle 3.22: Identifizierung von kristallinen Phasen in verschiedenen Ansätzen $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Mn, Ni, Co, Cu, Sn, Al, Zr).

Probe	Metall	Verhältnis Ti:M	Produkte	Farbe
40-ox	Mn	8:1	Freudenbergit, Rutil	graubraun
43-ox	Mn	3:1	Freudenbergit, Rutil	dunkelgrau
SB22	Mn	7:1	Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	dunkelgrau

Probe	Metall	Verhältnis Ti:M	Produkte	Farbe
SB23	Mn	7:1	Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	dunkelgrau
SB24	Mn	7:1	Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	dunkelgrau
SB27	Mn	13:3	Freudenbergit	dunkelgrau
44-ox	Ni	8:1	Freudenbergit, NiTiO_3	grünlich-gelb
46-ox	Ni	7:1	Freudenbergit	grünlich-gelb
SB13	Ni	7:1	Freudenbergit, Rutil	grünlich-gelb
SB14	Ni	7:1	Freudenbergit	grünlich-gelb
SB15	Ni	7:1	Freudenbergit	grünlich-gelb
SB26	Ni	13:3	-	grünlich-gelb
45-ox	Co	8:1	Freudenbergit, Rutil, CoTiO_3	olivgrün
SB16	Co	7:1	Freudenbergit	olivgrün
SB17	Co	6:1	Freudenbergit	olivgrün
SB18	Co	7:1	Freudenbergit	olivgrün
SB28	Co	13:3	Freudenbergit, CoTiO_3	olivgrün
35-ox	Cu	13:3	Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	hellgelb, grünlich
SB3	Sn	7:1	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Sn_2O_3	farblos
SB2	Sn	13:3	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Rutil	farblos
SB1	Sn	3:1	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Sn_2O_3	farblos
SB12	Al	7:1	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	farblos
SB11	Al	13:3	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	farblos
SB10	Al	3:1	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	farblos
SB21	Zr	7:1	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	farblos
SB20	Zr	13:3	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ZrO_2 , Rutil	farblos
SB19	Zr	3:1	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ZrO_2	farblos

Die Tabelle zeigt, dass in mehreren Produkten Verbindungen vom Freudenbergit-Typ identifiziert werden konnten. Phasenrein konnten Produkte in den Ansätzen mit $M = \text{Mn}$ (SB27), Ni (SB14) und Co (SB17) erhalten werden.

Mit $M = \text{Sn}$, Al und Zr wurde auf diesem Wege keine Verbindungen mit dem Freudenbergit-Strukturtyp erhalten.

3.4.2 Charakterisierung Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Kupfer-haltiger Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

3.4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Kupfer-haltigen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp

In den Pulverdiffraktogrammen der Mangan-haltigen Proben 40-ox, 43-ox, SB22-24 sowie SB27 konnten Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp identifiziert werden. Auch Rutil [42] und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43] waren in den Proben vorhanden. Allein die Mangan-haltige Probe SB27 ($\text{Ti}:\text{Mn} = 13:3$) erwies sich als einphasig. Abbildung 3.34 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm dieser phasenreinen Probe.

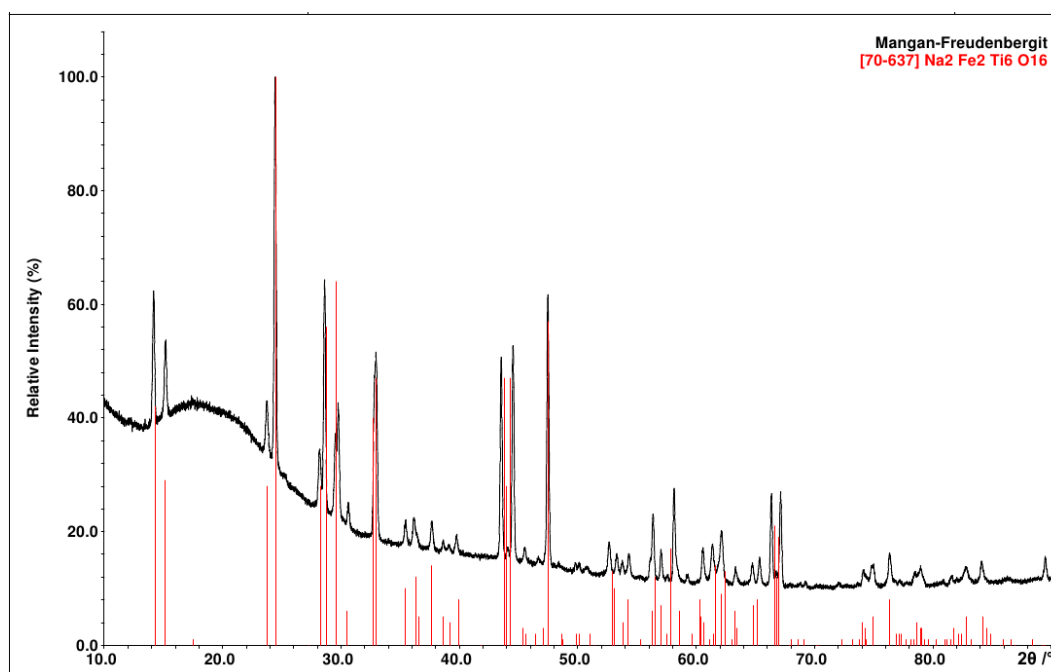


Abbildung 3.34: Pulverdiffraktogramm von SB27 ($\text{Ti}:\text{Mn} = 13:3$), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, kann der Eisen-Freudenbergit ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) beschreibende Datensatz [9] auch die Reflexlagen und -intensitäten der Mangan-haltigen Freudenbergit-Verbindung im Pulverdiffraktogramm von SB27 ($\text{Ti}:\text{Mn} = 13:3$) erklären. Aus dem eingesetzten Verhältnis von Titan zu Mangan kann auf eine Summenformel von $\text{Na}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ geschlossen werden, da keine weiteren kristallinen Phasen zu erkennen sind.

In Nickel-haltigen Proben 44-ox, 46-ox und SB13-15 konnten ebenfalls Verbindungen des Freudenbergit-Strukturtyps in den Pulverdiffraktogrammen identifiziert werden. Weitere Phasen in diesen Produkten sind NiTiO_3 [57] und Rutil [42]. Abbildung 3.35 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der phasenreinen Probe SB14 ($\text{Ti}:\text{Ni} = 7:1$, in 50% H_2O / 50% EtOH präzipitiert).

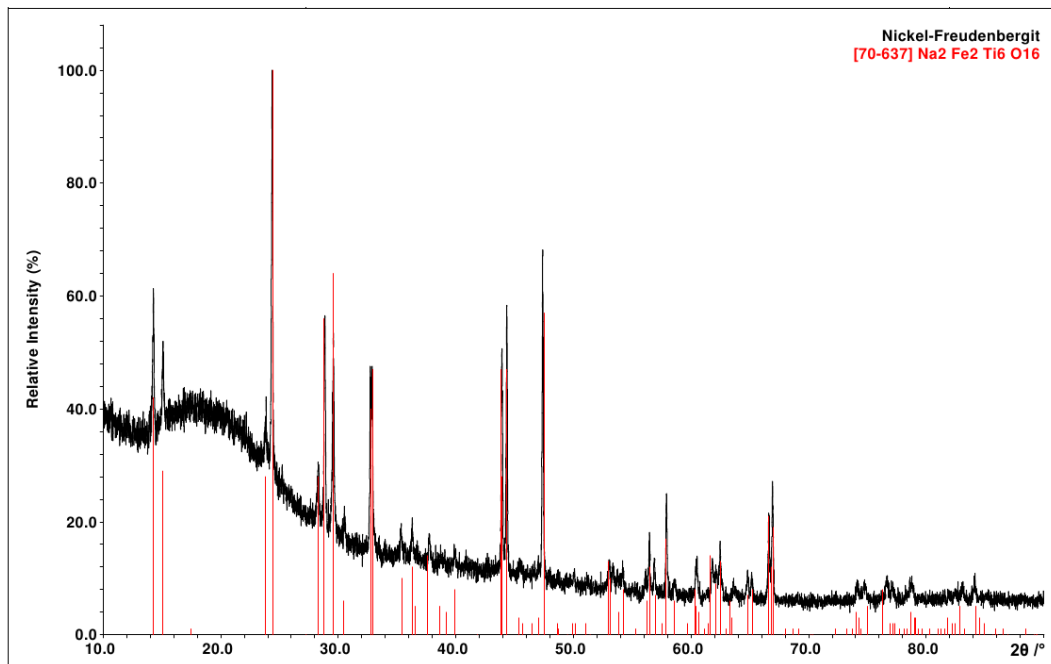


Abbildung 3.35: Pulverdiffraktogramm von SB14 (Ti:Ni = 7:1), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].

In dem Pulverdiffraktogramm von SB14 (Ti:Ni = 7:1) ist gut zu erkennen, dass die kristalline Phase mit dem Reflexmuster des Freudenbergit-Strukturtyps erklärt werden kann. Leichte Abweichungen sind auf die Substitution von Eisen durch Nickel zurückzuführen. Aus dem eingesetzten Verhältnis von Titan zu Nickel bei der Präzipitation kann auf eine Summenformel $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$ geschlossen werden, da keine weiteren kristallinen Phasen zu erkennen sind.

Die Cobalt-haltigen Proben 45-ox, SB16-18 sowie SB28 enthielten ebenfalls als kristalline Phasen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp. Als weitere Phasen konnten Rutil [42], CoTiO_3 [58] und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43] identifiziert werden. In Abbildung 3.36 ist die Zuordnung der Reflexe des Freudenbergit-Strukturtyps zu dem Pulverdiffraktogramm der phasenreinen Probe SB17 (Ti:Co = 6:1, in 50% H_2O / 50% EtOH präzipitiert) gezeigt.

Das Pulverdiffraktogramm von SB17 (Ti:Co = 6:1) zeigt ebenfalls für die einzige kristalline Phase ein Reflexmuster, das mit dem Datensatz für Eisen-Freudenbergit [9] erklärt werden kann. Die Abweichungen können auf den Einbau von Cobalt statt Eisen in die Struktur zurückgeführt werden. Die Summenformel kann zu $\text{Na}_2\text{Co}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$ aus dem eingesetzten Verhältnis von Titan zu Cobalt berechnet werden.

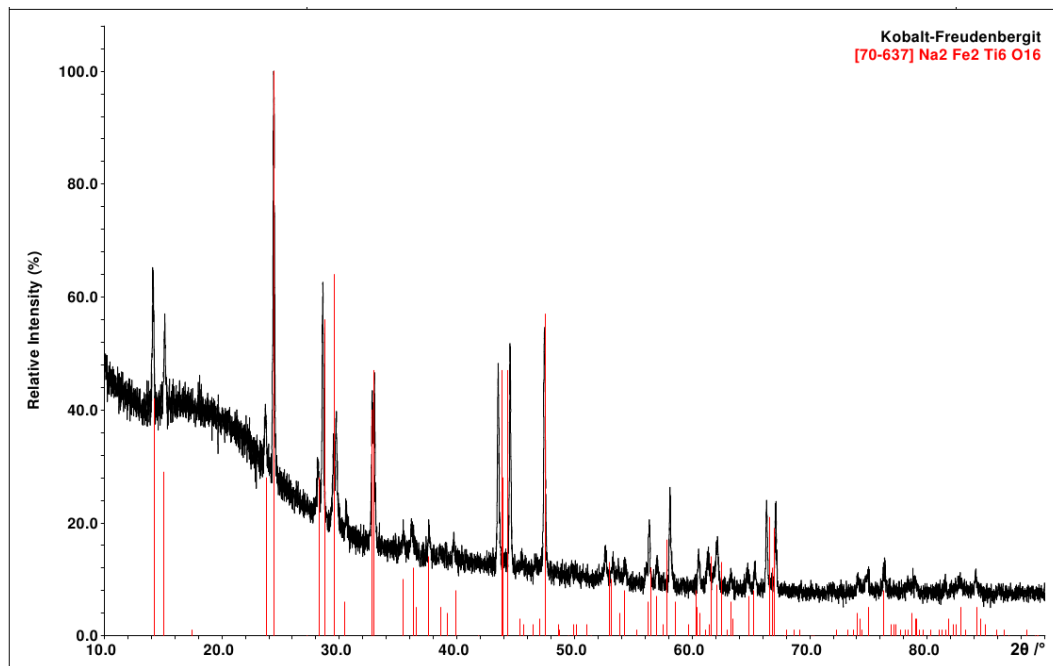


Abbildung 3.36: Pulverdiffraktogramm von SB17 (Ti:Co = 6:1), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].

Die Kupfer-haltige Probe 35-ox ist nicht phasenrein. Es ist mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43] als weitere Phase, neben der Verbindung im Freudenbergit-Strukturtyp, nachgewiesen worden. Abbildung 3.37 zeigt ein Pulverdiffraktogramm von Probe 35-ox (Ti:Cu = 13:3).

Das Reflexmuster zeigt leichte Abweichungen der Reflexe im Freudenbergit. Diese sind durch den Einbau von Kupfer statt Eisen erklärbar. Das noch vorhandene Natriumchlorid ist auf nicht ausreichendes Waschen nach dem Calcinieren zurückzuführen. Aufgrund des Vorhandenseins von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ kann keine Summenformel aus dem eingesetzten Verhältnis Titan zu Kupfer abgeschätzt werden.

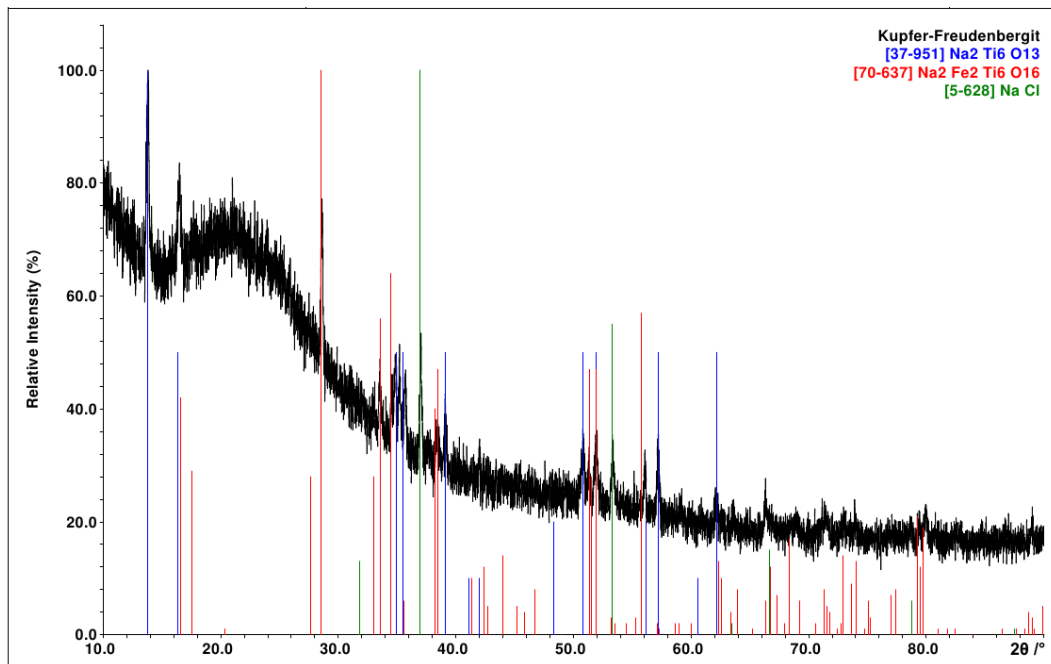


Abbildung 3.37: Pulverdiffraktogramm von 35-ox (Ti:Cu = 13:3), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43], grün = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].

In den Zinn-haltigen Proben SB1, SB2 und SB3 konnte keine Verbindung mit Freudenbergit-Struktur synthetisiert werden. Als kristalline Phase konnten $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43], Sn_2O_3 [59] und Rutil [42] identifiziert werden (Abbildung 3.38).

Die Proben SB10-12, bei denen Aluminiumhydroxid mit Titantetrachlorid copräzipitiert wurde, enthielten nach der thermischen Behandlung nur eine kristalline Phase. Diese konnte als $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43] identifiziert werden.

Bei SB19-21 wurde ZrCl_4 mit Titantetrachlorid copräzipitiert. Es war nach der thermischen Behandlung möglich, mehrere kristalline Phasen ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43], ZrO_2 [60], Rutil [42]) zu identifizieren, die aber nicht dem Freudenbergit-Strukturtyp entsprechen.

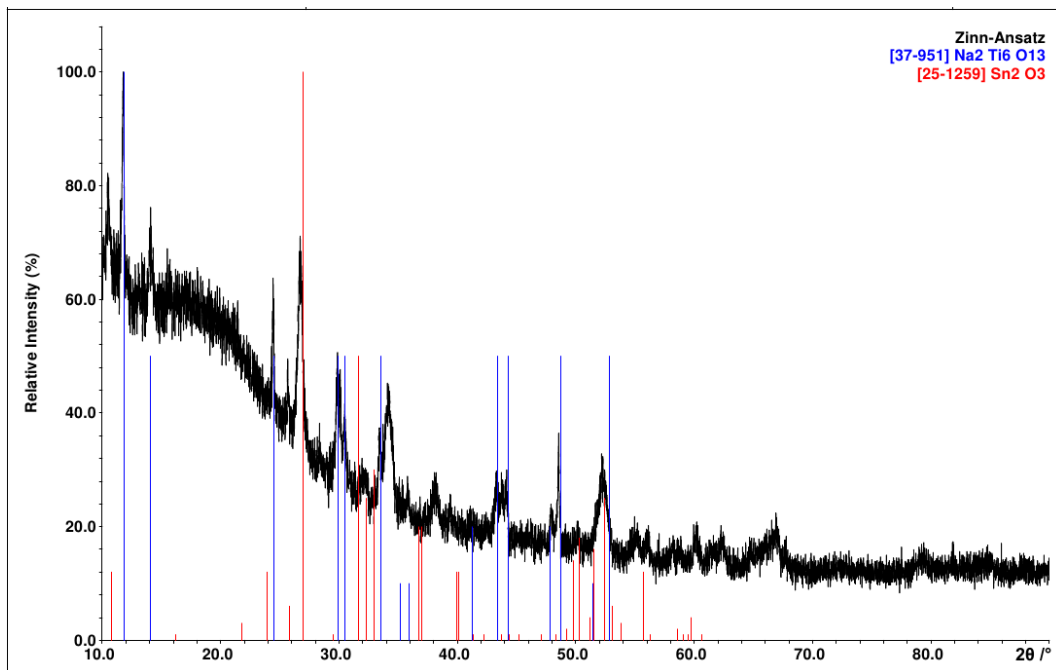


Abbildung 3.38: Pulverdiffraktogramm von SB1 (Ti:Sn = 3:1), schwarz = Diffraktogramm, blau = Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43], rot = Reflexlagen und -intensitäten von Sn_2O_3 [59].

3.4.2.2 Rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen an Mangan-substituiertem Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp

Um zu klären, wie die Homogenität und Partikelgröße der neuen Verbindung mit Mangan beschaffen ist, wurde eine calcinierte Probe auf einem Probenträger für Rasterelektronenmikroskopie präpariert und mit Gold beschichtet. Abbildung 3.39 zeigt Rasterelektronenmikroskopbilder der Probe 40-ox (" $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$ ") mit 400, 800 und 7500-facher Vergrößerung. Die verwendete Probe enthält laut Röntgenbeugungsuntersuchungen noch Rutil [42] als weitere Phase.

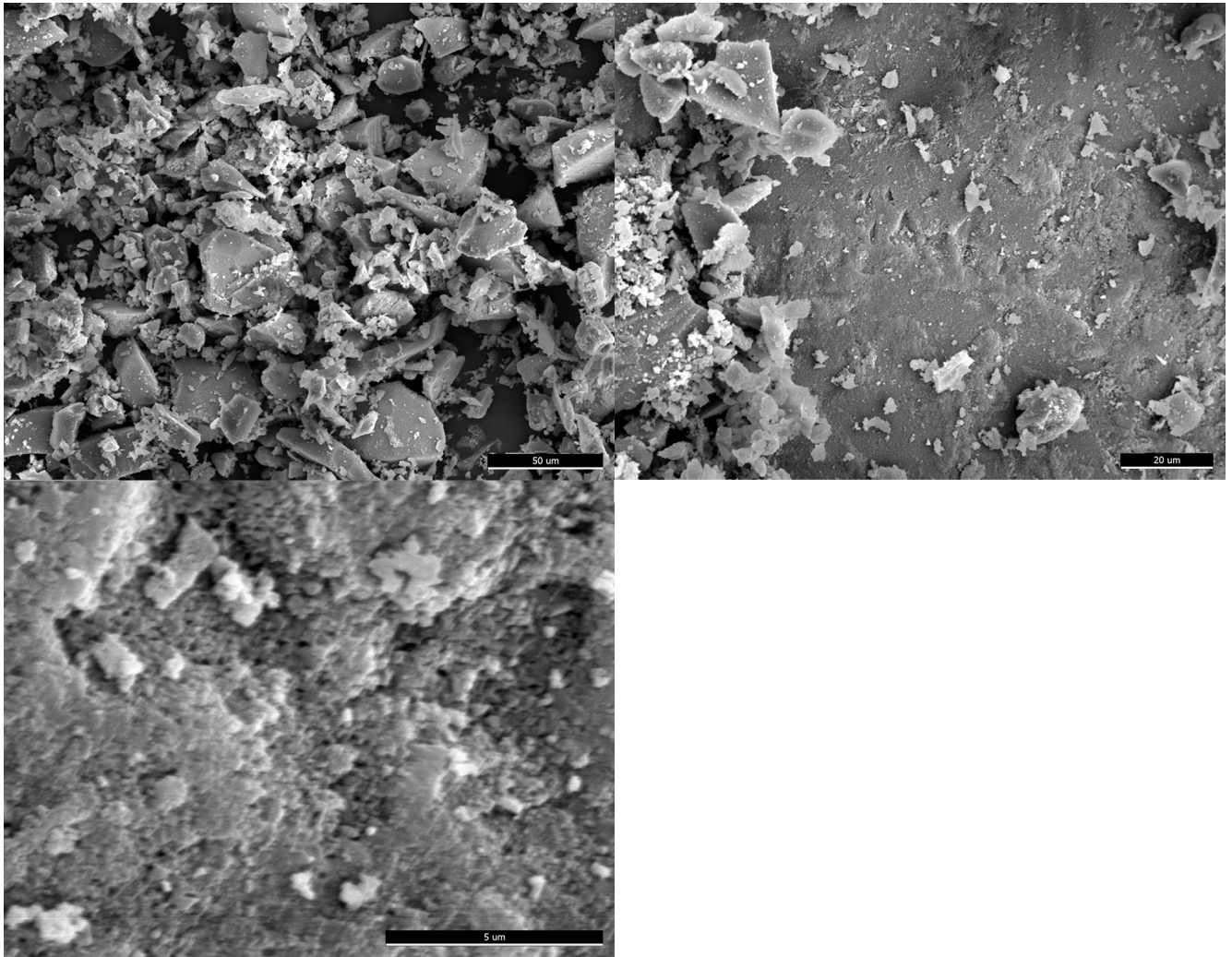


Abbildung 3.39: Rasterelektronenmikroskopbilder von Probe 40-ox, Mangan-substituierten Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp und Rutil, links oben 400-fache Vergrößerung (Skala = 50 μm), rechts oben 800-fache Vergrößerung (Skala = 20 μm), links unten 7500-fache Vergrößerung (Skala = 5 μm), Pulverprobe mit Gold beschichtet.

In Abbildung 3.39 links oben ist eine Mangan-haltige Probe gezeigt. Die Vergrößerung ist 400-fach und es sind Pulver-Teilchen mit unterschiedlichen Größen zu erkennen. Diese Teilchen sind zwischen wenigen Mikrometern und einigen Hundert Mikrometern groß.

Bei der 800-fachen Vergrößerung oben rechts in Abbildung 3.39 wurde ein mehrere Hundert Mikrometer großes Teilchen stärker vergrößert. Es ist eine raue Oberfläche zu sehen, auf der kleinere Partikel aufliegen. Diese scheinen nicht gut mit Gold beschichtet zu sein, da eine Aufladung zu erkennen ist.

Auf der Abbildung unten links ist die Oberfläche des gleichen Teilchens wie bei der 800-fachen Vergrößerung auf 7500-fach vergrößert. Es ist eine raue, poröse Oberfläche zu erkennen und kleine aufliegende Teilchen von einigen Hundert Nanometern bis zu wenigen Mikrometern (Skala = 5 μm). Die Oberfläche zeigt Öffnungen im einige Hundert Nanometer-Bereich die durch Entweichen von gasförmigen (Abspalt-)Produkten (möglicherweise Wasser) während des Calci-

nierens entstanden sein können.

An einzelnen Probenteilchen durchgeführte energiedispersive Spektroskopie (EDS) zeigte Anteile von Titan und Mangan von $84,36 \pm 3,73$ Atom-% und $15,64 \pm 9,03$ Atom-% (siehe Tabelle 3.23). Dies entspricht mit 7,6:1,4 (Ti:Mn) nahezu dem bei der Synthese eingesetzten Verhältnis von 80 mmol Titantetrachlorid und 10 mmol Mangan(II)-chlorid Dihydrat (8:1). Es wurde nur das Verhältnis Titan zu Mangan bestimmt, da die Probe mit Gold beschichtet war, um eine Aufladung der Partikel zu verhindern. Leichte Elemente wie Natrium oder Sauerstoff, die auch in der Probe vorhanden sind, können aufgrund der Beschichtung zu ungenau bestimmt werden. Da bei 20 keV in der EDS alle vorhandenen Elemente angeregt werden und die L-Kante von Mangan und Titan und die K-Kanten von Natrium und Sauerstoff dicht beieinander liegen, kann es zu einer stärker fehlerbehafteten Bestimmung des im Unterschuss vorliegenden Mangans kommen. Der große Fehler bei der Bestimmung des Mangananteils kann ebenfalls durch die Beschichtung der Probe erklärt werden.

Tabelle 3.23: Messwerte der ED-Spektroskopie von unterschiedlichen Teilchen der Probe 40-ox.

Messung	Atom-% Ti	Fehler	Atom-% Mn	Fehler
1	85,85	1,98	14,15	7,54
2	84,74	1,81	15,26	5,65
3	82,50	1,87	17,50	5,56

3.4.3 Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Ni, Co, Mn) mittels Pulverdiffraktometrie

3.4.3.1 Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Ni, Co, Mn)

Um die die Struktur von Verbindungen des Freudenbergit-Strukturtyps, $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Ni, Co, Mn) genau zu bestimmen, wurden die Proben SB14 (Ni), SB17 (Co) und SB27 (Mn) pulverdiffraktometrisch untersucht. Das Verhältnis von Titan zum Metall betrug der Synthese zufolge jeweils 7:1. Die Pulverdiffraktogramme zeigten jeweils phasenreine Proben (Abbildungen 3.40, 3.41 und 3.42). Als Modell für die Verfeinerung wurde die Struktur von Eisen-Freudenbergit [diese Arbeit] (vgl. Kap. 3.2.3.2) verwendet. Die beiden kristallographisch verschiedenen Positionen der Titan-Atome werden jeweils mit 0,88 Titan und 0,12 Metall (Ti1/M1 und Ti2/M2) als Startwerte teilbesetzt.

Für die Anpassung der Diffraktogramme wurde das Programm TOPAS 4.2 [14] genutzt. Der Untergrund wurde mit einer Funktion neunter Ordnung angepasst. Die Reflexe wurden mit einer in das Programm integrierten pseudo-Voigt-Funktion angepasst. Es wurden zuerst die Gitterparameter, dann der Nullpunkt verfeinert. Danach wurden sowohl Gitterparameter als auch Nullpunkt konstant gehalten und es wurden, in mehreren Durchgängen, erst die Atompositionen und dann die Besetzungsfaktoren angepasst, bis diese sich nicht mehr änderten. Dabei wurden bei beiden kristallographisch unterschiedlichen Atomlagen von Titan, die mit dem Metall (Ni, Co, Mn) teilbesetzt sind, die Besetzung der Position mit beiden Elementen gekoppelt und auf gesamt eins (Vollbesetzung) festgesetzt.

Tabelle 3.24 zeigt die Gütefaktoren der Rietveld-Anpassung, Gitterparameter und Atompositionen in den Verbindungen des Freudenbergit-Strukturtyps ($\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Ni, Co, Mn)). In den Tabellen 3.25, 3.26 und 3.27 sind die Abstände und Winkel der jeweiligen Verbindungen (Proben SB14 (Ni), SB17 (Co) und SB27 (Mn)) aufgeführt.

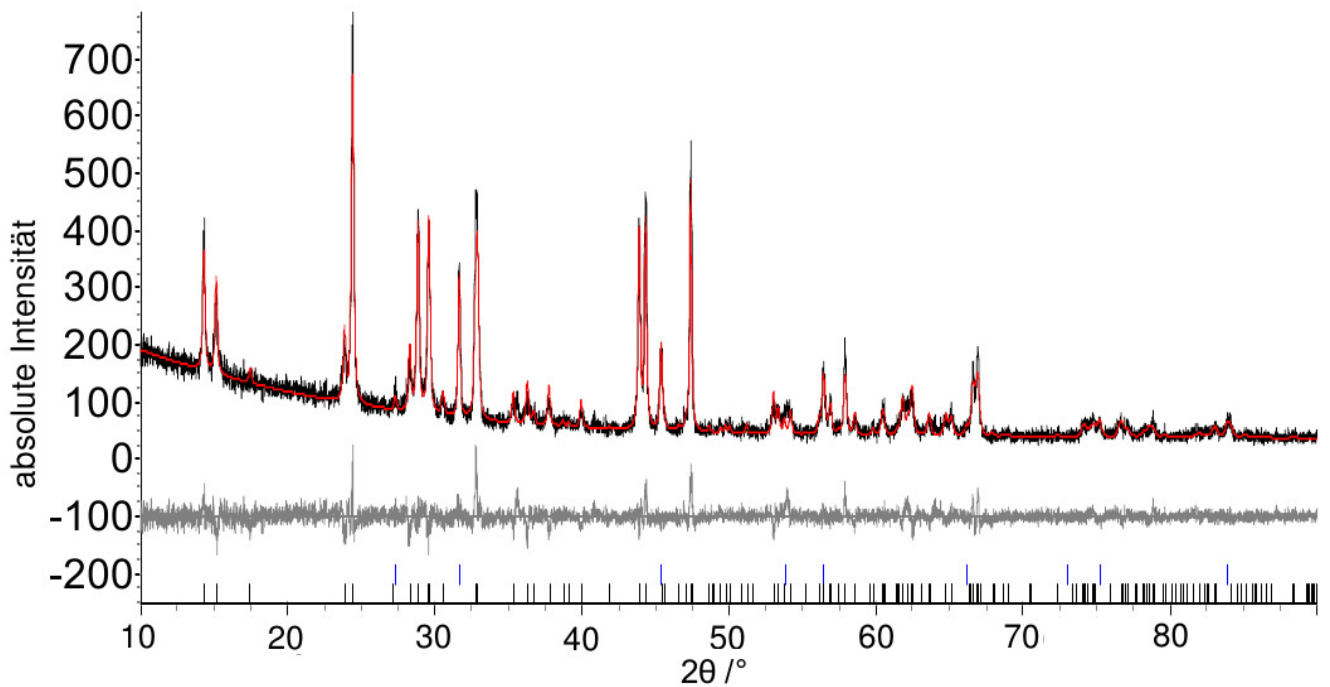


Abbildung 3.40: Pulverdiffraktogramm von SB14, Nickel-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$, mit NaCl als Nebenphase), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.

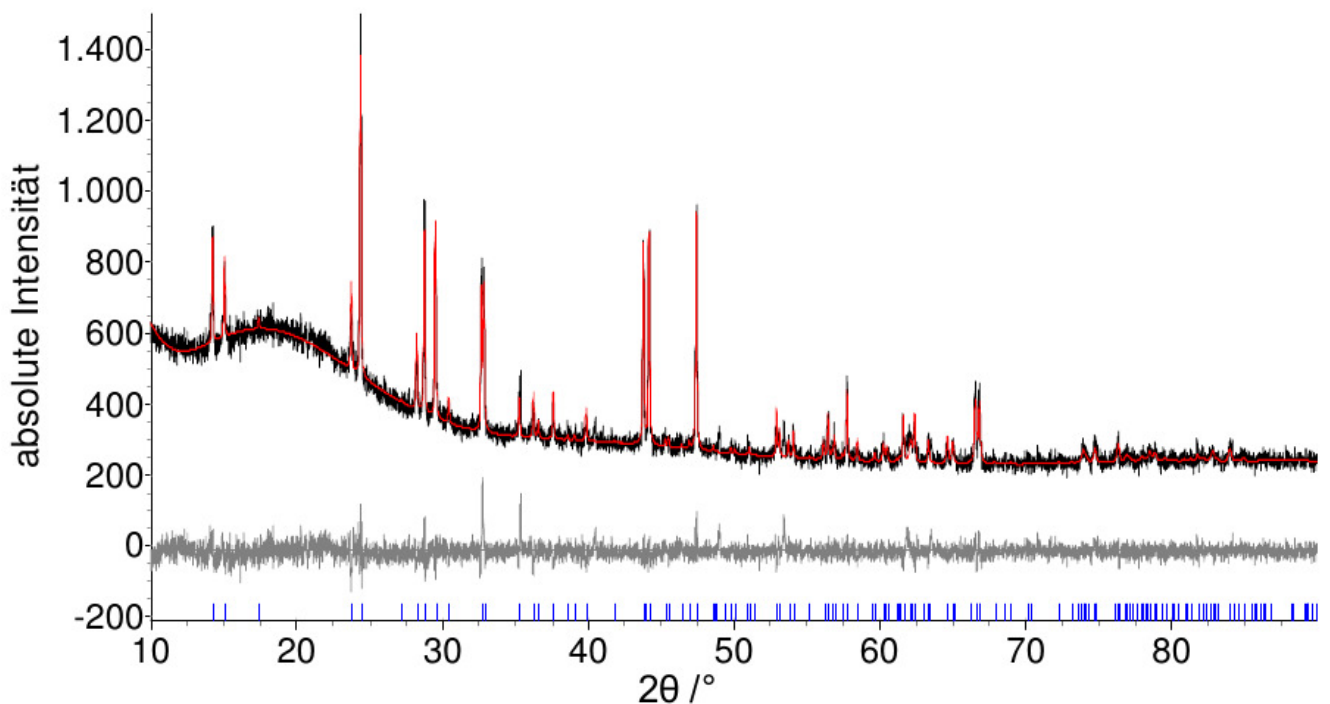


Abbildung 3.41: Pulverdiffraktogramm von SB17, Cobalt-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.

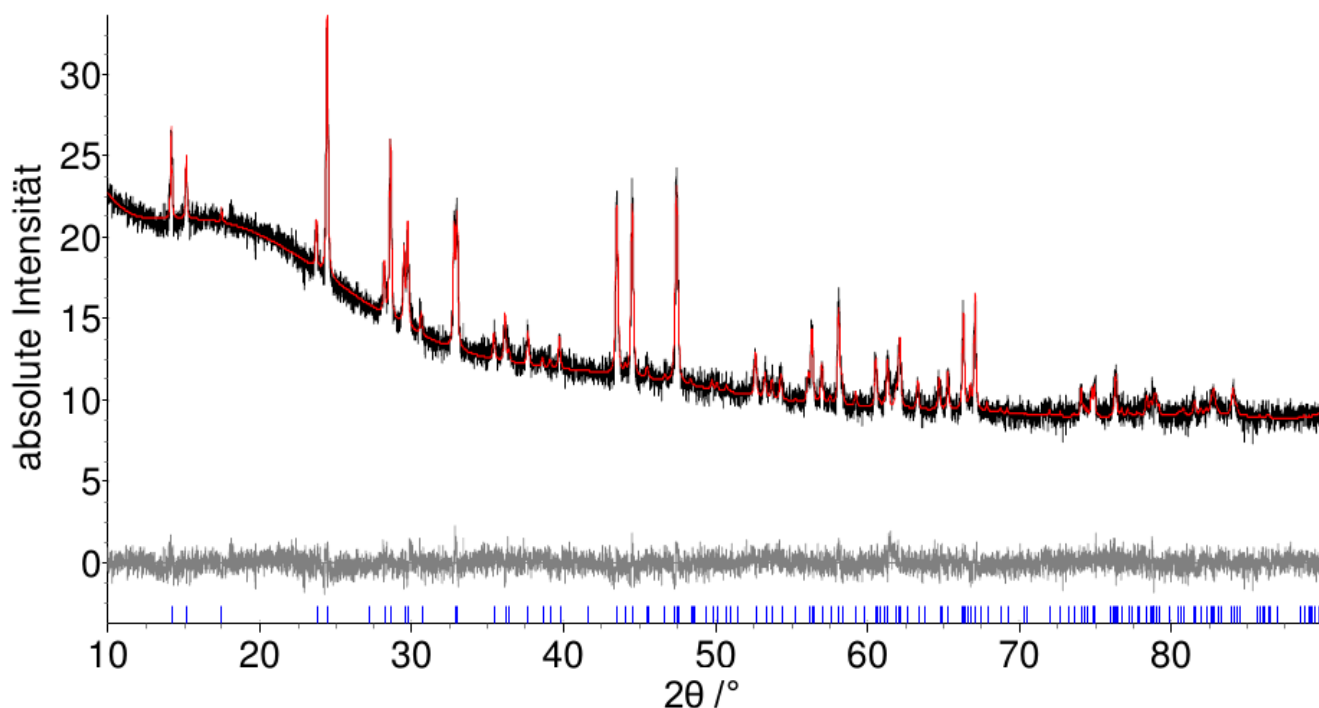


Abbildung 3.42: Pulverdiffraktogramm von SB27, Mangan-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.

Tabelle 3.24: Vergleich von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$ (SB14), $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$ (SB17) und $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$ (SB27), ($y/b = 0$).

Parameter	Eisen-Freudenbergit [diese Arbeit]	SB14 (Ni)	SB17 (Co)	SB27 (Mn)
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
a /pm	1226,94(4)	1224,27(6)	1227,53(4)	1219,54(4)
b /pm	381,58(1)	382,97(2)	382,65(2)	382,74(2)
c /pm	648,82(2)	647,56(4)	648,39(3)	651,84(3)
β /°	107,29(1)	107,458(5)	107,35(1)	107,049(4)
V /pm ³	$290,0 \cdot 10^6$	$289,6 \cdot 10^6$	$290,7 \cdot 10^6$	$290,9 \cdot 10^6$
Wyckoff-Lage (Ti1/M1)	$4i$	$4i$	$4i$	$4i$
x/a	0,2982(5)	0,2975(4)	0,2997(4)	0,2986(4)
z/c	0,7074(9)	0,7111(5)	0,7112(7)	0,7115(7)
Besetzung	Ti1	0,80(6)	0,90(3)	0,89(5)
	M1	0,20(6)	0,10(3)	0,11(5)

Parameter	Eisen-Freudenbergit [diese Arbeit]	SB14 (Ni)	SB17 (Co)	SB27 (Mn)
Wyckoff-Lage (Ti2/M2)	4i	4i	4i	4i
x/a	0,3969(4)	0,3978(3)	0,3959(3)	0,3972(4)
z/c	0,3027(9)	0,2967(5)	0,2992(7)	0,3001(7)
Besetzung	Ti2	0,83(3)	0,78(6)	0,66(6)
	M2	0,17(3)	0,22(6)	0,34(6)
Wyckoff-Lage (Na)	2a	2a	2a	2a
x/a	0	0	0	0
z/c	0	0	0	0
Besetzung	0,89(3)	0,78(2)	0,98(2)	0,86(2)
Wyckoff-Lage (O1)	4i	4i	4i	4i
x/a	0,372(2)	0,363(1)	0,364(2)	0,364(2)
z/c	0,000(3)	0,999(2)	0,004(3)	0,005(3)
Besetzung	1	1	1	1
Wyckoff-Lage (O2)	4i	4i	4i	4i
x/a	0,235(2)	0,232(1)	0,236(2)	0,237(2)
z/c	0,342(3)	0,343(2)	0,342(3)	0,336(2)
Besetzung	1	1	1	1
Wyckoff-Lage (O3)	4i	4i	4i	4i
x/a	0,135(2)	0,133(1)	0,129(2)	0,128(1)
z/c	0,713(3)	0,704(2)	0,707(2)	0,705(2)
Besetzung	1	1	1	1
Wyckoff-Lage (O4)	4i	4i	4i	4i
x/a	0,446(2)	0,447(1)	0,446(2)	0,447(2)
z/c	0,648(3)	0,637(2)	0,634(2)	0,645(2)
Besetzung	1	1	1	1
R_{exp}	13,39	10,75	5,39	7,26
R_{wp}	18,38	11,85	5,50	7,04
R_p	14,32	9,09	4,16	5,37
GOF	1,37	1,10	1,02	0,97

Tabelle 3.25: Abstände und Winkel in Nickel-substituierten Natriumtitanat vom
Freudenbergit-Strukturtyp (SB14, $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Distanz 1-2 in pm	Distanz 1-3 in pm	Winkel 2-1-3
Ti1/Ni1	O1	O2	179,4	196,0; 227,6	100,7°; 174,6°
		O3		200,4	98,9°
		O4		202,7	95,4°
Ti1/Ni1	O2	O2	196,0; 227,6	196,0; 227,6	79,9°; 155,3°
		O3		200,4	82,4°; 86,5°
		O4		202,7	79,2°; 95,0°
Ti1/Ni1	O4	O3	202,7	200,4	165,7°
Ti1/Ni1	Ti2/Ni2	Ti2/Ni2	305,2; 326,9	305,2; 326,9	77,7°; 118,2°
		Ti1/Ni1		325,4	55,8°; 62,4°; 105,9°
Ti1/Ni1	Ti1/Ni1	Ti1/Ni1	325,4	325,4	72,1°
Ti1/Ni1	Na	Na	324,5	324,5	72,3°
Ti2/Ni2	O1	O2	184,5	214,1	102,3°
		O3		195,1	90,8°
		O4		181,8; 210,3	98,4°; 177,0°
Ti2/Ni2	O2	O4	214,1	181,8; 210,3	80,7°; 159,3°
Ti2/Ni2	O3	O2	195,1	214,1	79,1°
		O3		195,1	158,0°
		O4		181,8; 210,3	89,8°; 100,7°
Ti2/Ni2	O4	O4	181,8	210,3	78,9°
Ti2/Ni2	Ti2/Ni2	Ti1/Ni1	304,0	305,2; 326,9	72,7°; 116,8°
Ti2/Ni2	Ti1/Ni1	Ti1/Ni1	305,2; 326,9	305,2; 326,9	61,8°; 77,7°
Ti2/Ni2	Na	Na	322,0	322,0	73,0°
Na	O1	O2	254,7	303,4	
Na	O3	O4	286,1	294,9	

Tabelle 3.26: Abstände und Winkel in Cobalt-substituierten Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp (SB17, $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Distanz 1-2 in pm	Distanz 1-3 in pm	Winkel 2-1-3
Ti1/Co1	O1	O2	182,6	197,0; 228,6	100,8°; 174,7°
		O3		208,7	97,7°
		O4		200,3	96,8°
Ti1/Co1	O2	O2	197,0; 228,6	197,0; 228,6	80,1°; 152,4°
		O3		208,7	80,1°; 87,6°
		O4		200,3	77,9°; 97,2°
Ti1/Co1	O4	O3	200,3	208,7	165,5°
Ti1/Co1	Ti2/Co2	Ti2/Co2	305,5; 322,7	305,5; 322,7	77,5°; 117,4°
		Ti1/Co1		326,5	56,1°; 61,3°; 104,7°
Ti1/Co1	Ti1/Co1	Ti1/Co1	326,5	326,5	71,8°
Ti1/Co1	Na	Na	323,5	323,5	72,5°
Ti2/Co2	O1	O2	183,6	206,3	103,0°
		O3		193,6	89,7°
		O4		185,6; 207,2	97,3°; 175,3°
Ti2/Co2	O2	O4	206,3	185,8; 207,2	81,7°; 159,8°
Ti2/Co2	O3	O2	193,6	206,3	81,5°
		O3		193,6	162,4°
		O4		185,8; 207,2	91,0°; 98,8°
Ti2/Co2	O4	O4	185,8	207,2	78,0°
Ti2/Co2	Ti2/Co2	Ti1/Co1	305,7	305,5; 322,7	73,4°; 118,1°
Ti2/Co2	Ti1/Co1	Ti1/Co1	305,5; 322,7	305,5; 322,7	62,6°; 77,5°
Ti2/Co2	Na	Na	324,6	324,6	72,2°
Na	O1	O2	254,4	307,9	
Na	O3	O4	281,3	296,5	

Tabelle 3.27: Abstände und Winkel in Mangan-substituierten Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp (SB27, $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Distanz 1-2 in pm	Distanz 1-3 in pm	Winkel 2-1-3
Ti1/Mn1	O1	O2	184,4	196,7; 234,0	99,9°; 173,5°
		O3		206,9	98,5°
		O4		198,1	94,7°
Ti1/Mn1	O2	O2	196,7; 234,0	196,7; 234,0	81,2°; 153,3°
		O3		206,9	79,8°; 88,1°
		O4		198,1	78,7°; 98,0°
Ti1/Mn1	O4	O3	198,1	206,9	166,8°
Ti1/Mn1	Ti2/Mn2	Ti2/Mn2	304,4; 324,5	304,4; 324,5	77,9°; 117,2°
		Ti1/Mn1		327,9	55,6°; 61,6°; 105,0°
Ti1/Mn1	Ti1/Mn1	Ti1/Mn1	327,9	327,9	71,4°
Ti1/Mn1	Na	Na	324,4	324,4	72,3°
Ti2/Mn2	O1	O2	184,6	203,5	101,3°
		O3		193,7	89,8°
		O4		184,6; 215,0	95,8°; 176,4°
Ti2/Mn2	O2	O4	203,5	182,7; 215,0	82,3°; 162,9°
Ti2/Mn2	O3	O2	193,7	203,5	81,3°
		O3		193,7	162,2°
		O4		182,7; 215,0	90,7°; 98,9°
Ti2/Mn2	O4	O4	182,7	215,0	80,6°
Ti2/Mn2	Ti2/Mn2	Ti1/Mn1	304,1	304,4; 324,5	72,8°; 117,7°
Ti2/Mn2	Ti1/Mn1	Ti1/Mn1	304,4; 324,5	304,4; 324,5	62,8°; 77,9°
Ti2/Mn2	Na	Na	324,0	324,0	72,4°
Na	O1	O2	253,9	307,3	
Na	O3	O4	281,0	292,5	

Die Diffraktogramme der Proben SB14 (Ni), SB17 (Co) und SB27 (Mn) konnten auf Basis des Strukturmodells von Eisen-Freudenbergit (Kap. 3.2.3.2) gut angepasst werden. Die Strukturen der Verbindungen vom Freudenbergit-Typ, $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) wurden bestimmt. Die Gitterparameter und Atomlagen konnten verfeinert werden. Sie weichen kaum von den für Eisen-Freudenbergit beschriebenen Parametern ab. Die Bestimmung der Besetzungsfaktoren für die Metallpositionen war erfolgreich. Es zeigt sich, dass die Besetzungsfaktoren für das eindotierte Metall an der Titan-Atomposition 1 recht klein und die Standardabweichungen recht groß sind. Dies kann bedeuten, dass die Besetzung dieser Atomposition aus den Röntgenbeugungsdaten zu groß bestimmt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse führen, nach Berücksichtigung der Multiplizität der jeweiligen Atomlage, zu den Summenformeln $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$ für die Proben SB14, SB17 und SB27 und entsprechen damit, im Rahmen der Fehlergrenzen, dem eingesetzten Verhältnis Titan zu Metall (7:1).

3.4.3.2 Strukturbeschreibung von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)

In Abbildung 3.43, 3.44 und 3.45 sind die Elementarzellen aus den Daten der Rietveld-Verfeinerung der Verbindungen $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$ (Proben SB14, SB17 und SB27) gezeigt. Die Strukturmodelle der Verbindungen gleichen denen der Freudenbergit-Verbindungen mit Eisen und Zink.

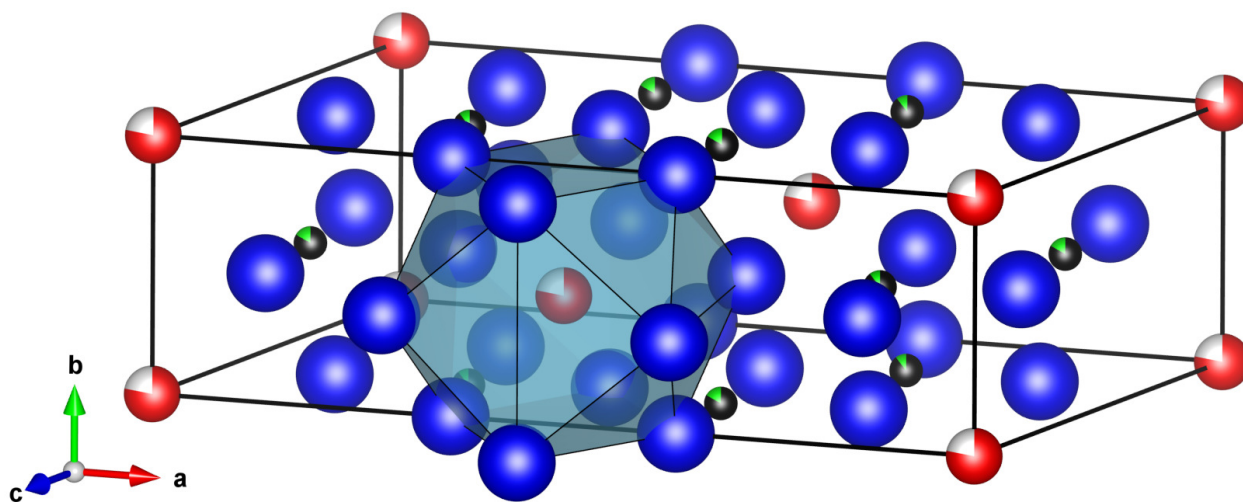


Abbildung 3.43: Elementarzelle von $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Nickel-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

Bei der Nickel-Verbindung mit Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$) sind die beiden kristallographisch unterschiedlichen Titan-Atompositionen zu 0,10(3) und 0,17(3) mit Nickel-Atomen statistisch teilbesetzt. Die Abstände zwischen den Metall-Atomen und den koordinierenden Sauerstoff-Atomen betragen zwischen 179,4 pm und 227,6 pm für Titan-Atomposition 1 und zwischen 181,8 pm und 214,1 pm für Titan-Atomposition 2. Dies entspricht nahezu den Titan-Sauerstoff-Atomabständen in $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$ mit 192,6(4) pm bis 222,6(5) pm

[54]. Auch im $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_5$ [55] liegen die Abstände zwischen Metall-Atomen und den Sauerstoff-Atomen im Koordinationspolyeder zwischen 199,35(1) pm und 205,02(1) pm. In der Nickel-Verbindung mit Freudenbergit-Struktur ist das Sauerstoff-Atom-Oktaeder um die Metall-Atomposition 1 stärker verzerrt als an Metall-Atomposition 2 und auch stärker als im Eisen-Freudenbergit [diese Arbeit]. Die Abstände der Titan-Atome zu den Natrium-Atomen betragen 322,0 pm und 324,5 pm. Die Metall-Atome sind zwischen 305,2 pm und 326,9 pm voneinander entfernt. Die Natrium-Atome befinden sich in 254,7 pm (4x) Entfernung von Sauerstoff-Atomen in der *ab*-Ebene und in 286,1 pm (2x) bzw. 303,4 pm (2x) Entfernung in der *ac*-Ebene. Mit 294,9 pm (4x) sind die Natrium-Atome leicht versetzt in der *cb*-Ebene von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Das Natrium-Atom-Koordinationspolyeder ist weniger in der *ac*-Ebene verzerrt als im Eisen-Freudenbergit. Dies kann durch die Aufweitung der Metallatom-Oktaeder durch das etwas größere Ni^{2+} -Kation (69 pm) im Vergleich mit dem Fe^{3+} -Kation (65 pm) erklärt werden [56].

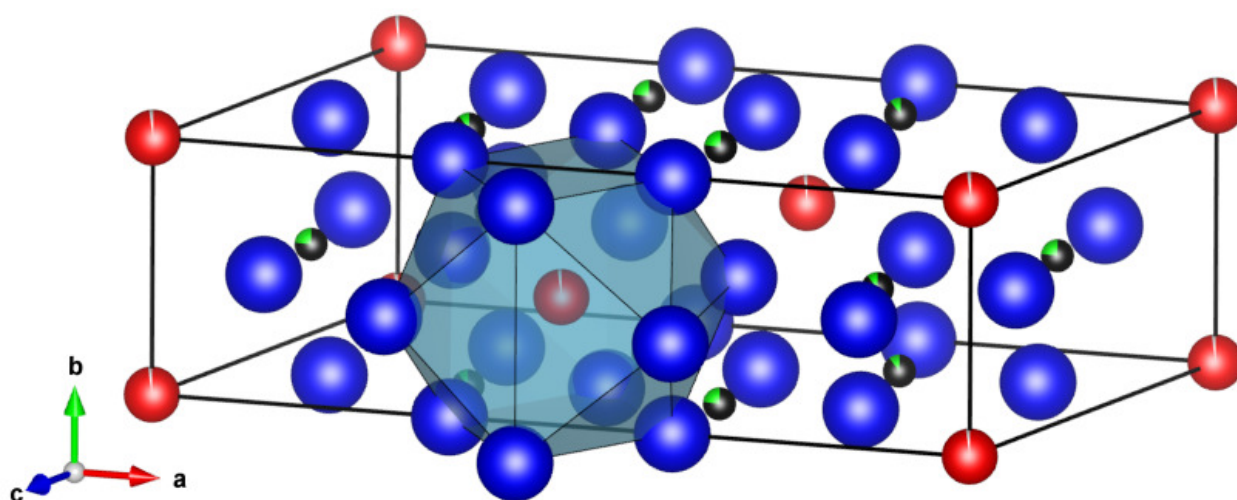


Abbildung 3.44: Elementarzelle von $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Cobalt-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

Die Struktur des Cobalt-substituierten Freudenbergits ($\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$) weist die gleichen Verknüpfungsmuster wie Eisen-Freudenbergit auf. Die beiden kristallographisch verschiedenen Titan-Atompositionen sind zu 0,11(6) und 0,22(6) mit Cobalt-Atomen statistisch teilbesetzt. Die Abstände zwischen den Metall- und den koordinierenden Sauerstoff-Atomen betragen zwischen 185,8 pm und 229,6 pm für die Titan-Atomposition 1 und zwischen 183,7 pm und 210,3 pm für die Titan-Atomposition 2. Die Abstände der Titan/Cobalt-Atome und den Sauerstoff-Atomen der Koordinationspolyeder sind vergleichbar mit denen in $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_4$ [54] und in $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,1}\text{O}_5$ [55] (194,7(4) pm bis 223,8(4) pm und 199,74(1) pm bis 203,57(1) pm). Die Abstände der Titan-/Cobalt-Atome zu den Natrium-Atomen betragen 323,3 pm und 324,7 pm. Die Metall-Atome sind zwischen 302,5 pm und 327,3 pm voneinander entfernt. Die Natrium-Atome befinden sich in 248,2 pm (4x) Entfernung von Sauerstoff-Atomen in der *ab*-Ebene und in 287,4 pm (2x) bzw. 305,2 pm (2x) Entfernung in der *ac*-

Ebene. Mit 299,6 pm (4x) sind die Natrium-Atome leicht versetzt in der *cb* - Ebene entfernt von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Das Natrium-Atom-Koordinationspolyeder ist weniger in der *ac* - Ebene verzerrt als im Eisen-Freudenbergit. Der Grund dafür könnten die leichte Aufweitung der Metallatom-Oktaeder durch das größere Co^{2+} -Kation (75 pm) [56] und die stärkere Besetzung der Metall-Position 2 im Vergleich zu den anderen Freudenbergit-Verbindungen ($M = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}$) sein.

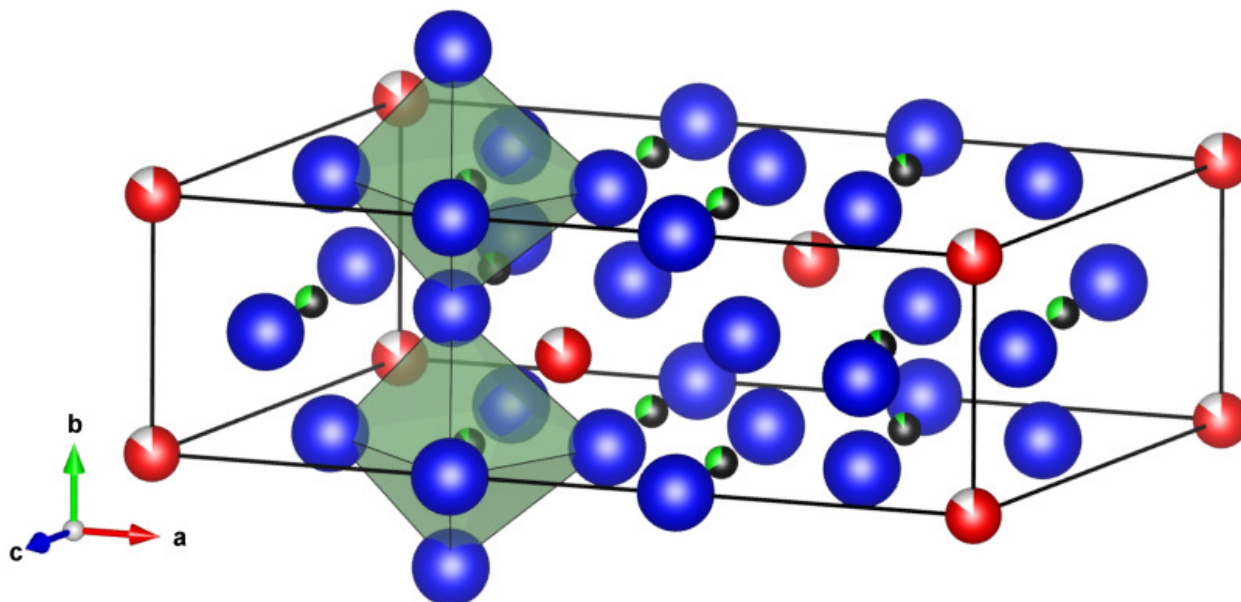


Abbildung 3.45: Elementarzelle von $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$,
schwarz / grün = Titan- / Mangan-Atome, rot = Natrium-Atome,
blau = Sauerstoff-Atome, oliv = Koordinationspolyeder der
Titan- / Mangan-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80%
Wahrscheinlichkeit gezeichnet).

Auch die Mangan-haltige Verbindung mit Freudenbergit-Struktur $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$ weist verknüpfte TiO_6 -Oktaeder auf. Die beiden kristallographisch verschiedenen Titan-Atompositionen sind jeweils zu 0,11(5) und 0,34(6) mit Mangan-Atomen statistisch teilbesetzt. Die Abstände zwischen den Metall- und den koordinierenden Sauerstoff-Atomen betragen zwischen 184,4 pm und 234,0 pm für Titan-Atomposition 1 und zwischen 184,6 pm und 215,0 pm für Titan-Atomposition 2. Dies entspricht nahezu den Abständen Titan/Mangan-Sauerstoff-Abständen in $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ [54], die 191,4(5) pm bis 220,1(5) pm betragen, und den Abständen von 198,43(1) pm bis 205,73(1) pm in $\text{Mg}_{0,98}\text{Ti}_{0,98}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_5$ [55]. Die Abstände der Titan-Atome zu den Natrium-Atomen betragen 324,0 pm und 324,4 pm. Die Metall-Atome sind zwischen 304,4 pm und 327,9 pm voneinander entfernt. Die Natrium-Atome befinden sich in 253,9 pm (4x) Entfernung von Sauerstoff-Atomen in der *ab* - Ebene und in 281,0 pm (2x) bzw. in 307,3 pm (2x) Entfernung in der *ac* - Ebene. Mit 292,5 pm (4x) sind die Natrium-Atome leicht versetzt in der *cb* - Ebene entfernt von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Dadurch ist der Natrium-Koordinationspolyeder etwas stärker in der *ac* - Ebene verzerrt als im Eisen-Freudenbergit. Auch dies kann durch eine stärkere Aufweitung der Metallatom-Oktaeder in der *ac* - Ebene durch das große Mn^{2+} -Kation (83 pm) [56] erklärt werden.

Es kann gesagt werden, dass entsprechend der Atomradien auch die Abstände der Metall-Atompositionen voneinander variieren. So nimmt mit abnehmendem Radius auch der Abstand von Mangan über Cobalt zu Nickel und Eisen ab. Das Volumen der jeweiligen Elementarzellen folgt der selben Reihenfolge ($V(\text{Mn}) > V(\text{Co}) > V(\text{Ni}) > V(\text{Fe})$).

Die Abstände der Sauerstoff-Atome vom jeweiligen koordinierten Metall folgen keiner erkennbaren Reihe. Ebenfalls ist für das Koordinationspolyeder der Sauerstoff-Atome um das Natrium-Atom in den jeweiligen Verbindungen mit Freudenbergit-Strukturtyp kein Trend der Verzerrung mit dem substituierten Metall zu erkennen.

3.5 Farbe von Verbindungen mit dem Freudenbergit-Strukturtyp, $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Fe, Zn, Ni, Co, Mn)

3.5.1 Allgemein

Zur Farbe von Verbindungen mit Freudenbergit-Struktur ist wenig bekannt. Das natürliche Mineral wird von Frenzel [7] mit "Strichfarbe = ocker" beschrieben. Die isostrukturelle, Natriumdefizitäre Verbindung $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$ wird von Andersson et al. [29] als schwarz beschrieben. Die von Ishiguro et al. [9] bei der Hydrothermalsynthese erhaltenen Einkristalle waren schwarz.

3.5.2 Messung der diffusen Reflexion von Verbindungen mit dem Freudenbergit-Strukturtyp, $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Fe, Zn, Ni, Co, Mn)

Es ist schwer, von farbigen Pulverproben Absorptionsspektren zu messen, weil diese üblicherweise im sichtbaren Bereich elektromagnetische Strahlung vollständig absorbieren oder streuen. Über den Umweg der diffusen Reflexion ist es aber möglich, Spektren zu erhalten und auszuwerten. Dafür benötigt man diffus streuende, nicht absorbierende Pulverproben, die nicht sehr kräftig gefärbt sind. Dann ist es möglich, mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung [20,21] Messwerte der Reflexion umzurechnen und so Absorptionsspektren zu erhalten.

Die Proben wurden mittels diffuser Reflexion untersucht. Dafür wurden die Pulverproben in einem Probenträger präpariert und mit einer 150 mm Ulbricht-Kugel des UV/Vis/NIR Spektrometers die diffuse Reflexion gemessen. Der gemessene Bereich liegt zum großen Teil im sichtbaren Wellenlängenbereich. Es wurde zwischen 800 und 250 nm gemessen.

Die erhaltenen Proben der Verbindungen mit Freudenbergit-Strukturtyp waren zum größten Teil farbig. Je nach Metallgehalt in den Proben $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Fe, Zn, Mn, Co, Ni) waren die Farben mehr oder weniger intensiv. So konnten für unterschiedliche Eisengehalte Farben von hellgelb bis ocker erhalten werden. Proben des Freudenbergit-Strukturtyps mit unterschiedlichem Eisengehalt sollten, sofern die gleiche Koordination der farbgebenden Atome vorhanden ist, ein ähnliches Absorptionsspektrum aufweisen [6, 38, 39, 54, 55].

Die Messungen der diffusen Reflexion der Proben 32-ox (Ti:Fe = 16:1), 37-ox (Ti:Fe = 6:1) und 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1) sind in Abbildung 3.46 gezeigt. Nach Transformation der Messwerte mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung (Gleichung 2.3) und Auftragung gegen die Wellenzahl wurden die Absorptionsspektren (Abbildung 3.47) erhalten.

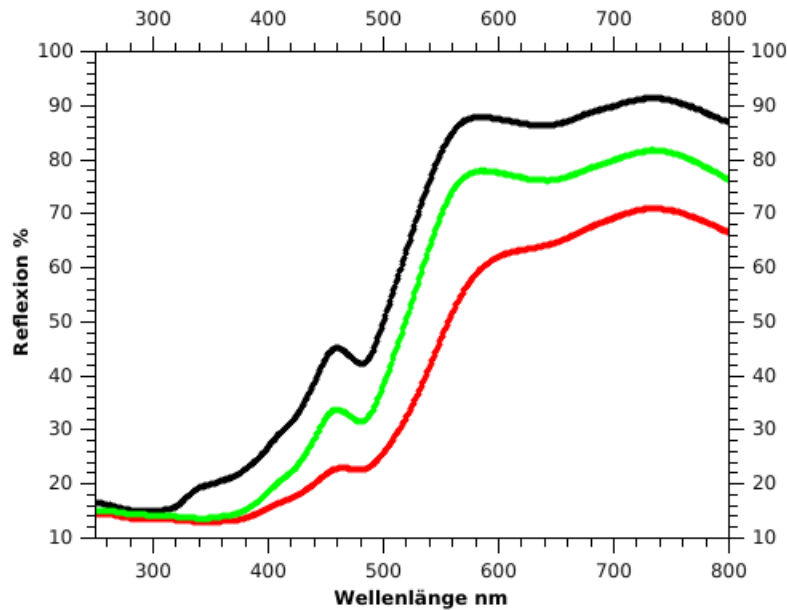


Abbildung 3.46: Diffuse Reflexion von Eisen-Freudenbergit-Proben, schwarz = 32-ox (Ti:Fe = 16:1), blau = 37-ox (Ti:Fe = 6:1) und grün = 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1).

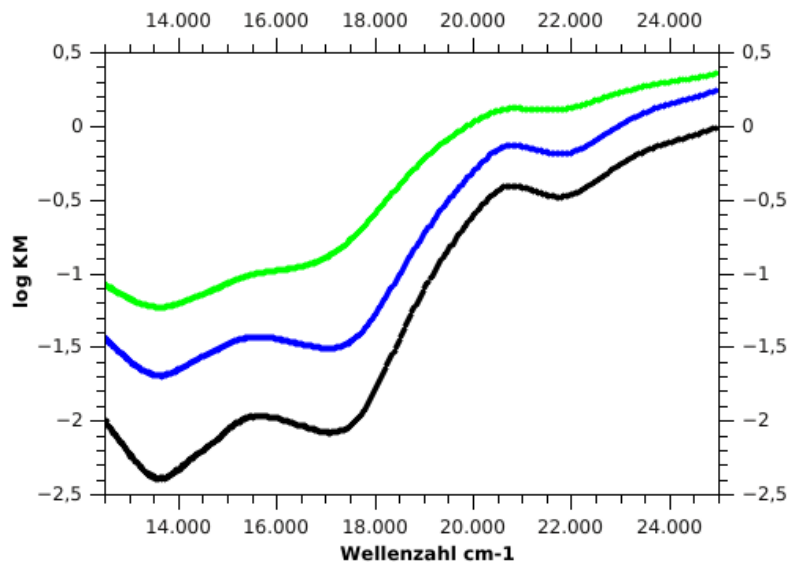


Abbildung 3.47: Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Eisen-Freudenbergit-Proben im sichtbaren Bereich, schwarz = 32-ox (Ti:Fe = 16:1), blau = 37-ox (Ti:Fe = 6:1) und grün = 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1).

Die Probe 32-ox (Ti:Fe = 16:1) enthält als weitere Phase neben Eisen-Freudenbergit noch $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Proben 37-ox (Ti:Fe = 6:1) und 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1) sind phasenreines Eisen-Freudenbergit. Es ist in den Kurven zu erkennen, dass, je intensiver farbig die Proben sind, es zu einer Abnahme der diffusen Reflexion kommt, da Teile der Strahlung nicht diffus gestreut

werden, sondern es zu einer verstärkten Absorption kommt. Die Minima und Maxima der Kurven liegen wie erwartet bei den gleichen Wellenlängen. Die Absorptionsbanden der drei Proben liegen bei 15550 cm^{-1} , 20700 cm^{-1} und 23750 cm^{-1} . Bei der hellsten Probe sind die Banden am stärksten ausgeprägt. Die Bande bei 15550 cm^{-1} entspricht einer Absorption von orangenen Farbanteilen des Lichts, sodass eine hellblaue Komponente in der Farbe der Substanz zu sehen ist. Die Banden bei 20700 cm^{-1} und 23750 cm^{-1} sprechen für Absorption von blau-violetten Farbanteilen des sichtbaren Lichts und geben gut den Farbeindruck von gelb-orange wieder. Die Kurve der Absorption der Eisen-Freudenbergit-Probe mit dem höchsten Eisen-Anteil (41-ox-gew) absorbiert am stärksten und ist ockerfarben, während die am wenigsten absorbierende Probe (32-ox) eher hell-gelb ist. Die Absorption im orangenen Bereich kann durch einen Metall-Metall-Ladungsübergang zwischen eventuell vorhandenem Fe^{2+} und Ti^{4+} hervorgerufen werden. Dieser Prozess ist für die Farbigkeit bei Saphiren beschrieben. Bei den stärker Eisen-haltigen Proben ist diese Absorptionsbande schwächer. Dies kann dafür sprechen, dass ein Ladungsausgleich durch fehlendes Natrium in der Struktur stattgefunden hat und das Eisen die Oxidationsstufe +3 aufweist. Die Absorption im blau-violetten Bereich bei 20700 cm^{-1} und 23750 cm^{-1} wird durch einen Charge-Transfer vom Sauerstoff des Oktaeders auf das Zentralatom (in diesem Fall Eisen) hervorgerufen, ähnlich wie dies in Pseudo-Brookit [6] oder für Ni^{2+} in NiTiO_3 [25] der Fall ist. Die Absorption bei 15550 cm^{-1} kann auch durch einen spin-verbotenen Übergang von Fe^{3+} im oktaedrischen Ligandenfeld hervorgerufen werden [6,54,55].

Die Zink-Verbindung (SB6, $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$) mit Freudenbergit-Struktur wurde ebenfalls bezüglich diffuser Reflexion untersucht. Die erhaltene Kurve ist in Abbildung 3.48 zu sehen. Die Daten wurden mit der Kubelka-Munk-Funktion umgerechnet und gegen die Wellenlänge aufgetragen (Abbildung 3.49).

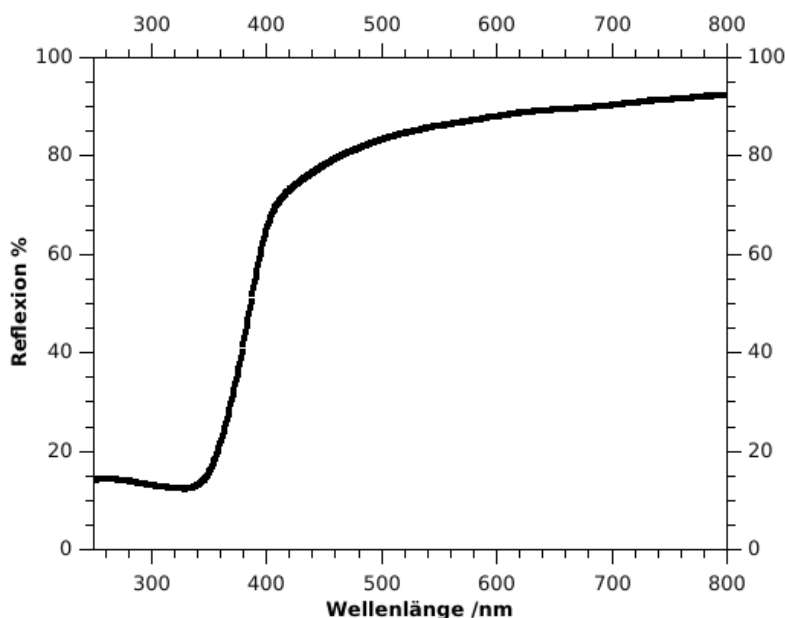


Abbildung 3.48: Diffuse Reflexion von Zink-Freudenbergit, $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ (Probe SB6), schwarz = Messwerte.

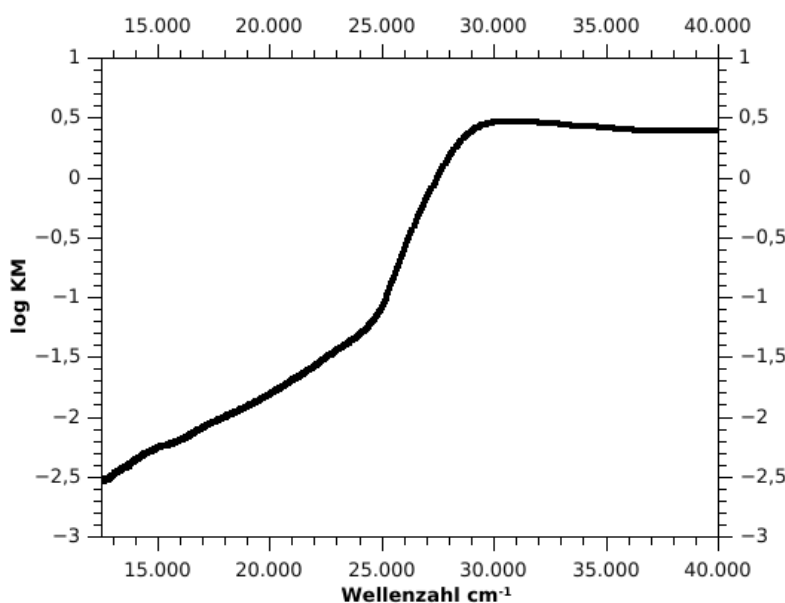


Abbildung 3.49: Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Zink-Freudenbergit, $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ (Probe SB6), schwarz = Messwerte.

Es ist zu erkennen, dass Zink-Freudenbergit im sichtbaren Wellenlängenbereich (400 - 800 nm) starke Reflexion aufweist und im ultravioletten Bereich (< 400 nm) fast keine Reflexion. Dies passt zur Farblosigkeit der Substanz. Im Absorptionsspektrum ist bis zu etwa 25000 cm^{-1} ein langsamer Anstieg zu erkennen. Die Absorption steigt dann sprunghaft im UV-Bereich an. Das Absorptionsspektrum von Rutil ist dem von Zink-Freudenbergit sehr ähnlich (vgl. Abbildung 3.50). Beide Substanzen sind farblos und absorbieren im ultravioletten Bereich. Durch die Kurvenform kann davon ausgegangen werden, dass es bei den oktaedrisch durch Sauerstoff-Atome koordinierten Titan-/Zink-Atomen im Zink-substituierten Freudenbergit zu einem Metall-Ligand Charge-Transfer kommt. Dies ist für die Titan-/Sauerstoff-Atom-Wechselwirkung im Rutil beschrieben [54,61].

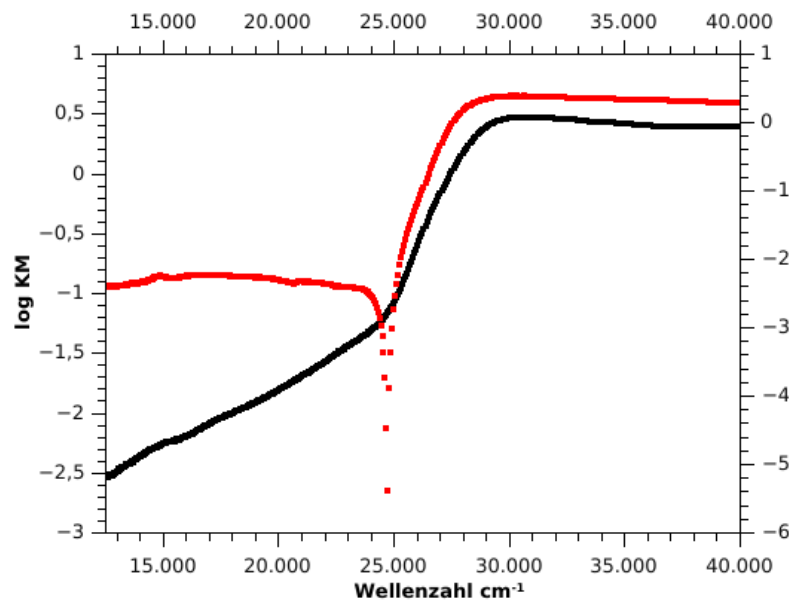


Abbildung 3.50: Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Zink-Freudenbergit, $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ (SB6) und Rutil, TiO_2 , schwarz = Messwerte SB6, rot = Messwerte TiO_2 .

Nickel-substituierter Freudenbergit (44-ox, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$ und NiTiO_3) wurde in diffuser Reflexion gemessen. Die gemessene Kurve ist in Abbildung 3.51 gezeigt. Die Umrechnung der Werte mit der Kubelka-Munk-Gleichung und Auftragung gegen die Wellenzahl zeigt Abbildung 3.52.

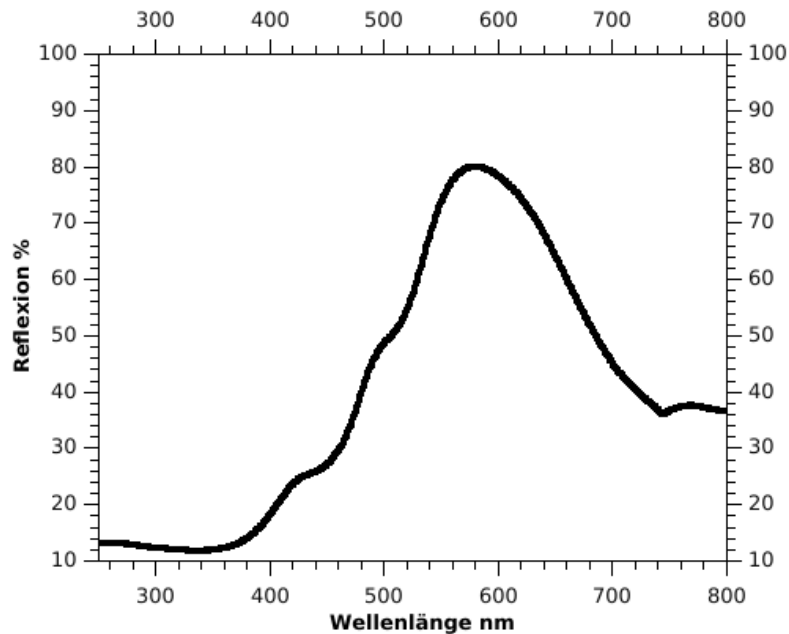


Abbildung 3.51: Diffuse Reflexion von Nickel-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$, NiTiO_3 (44-ox), schwarz = Messwerte.

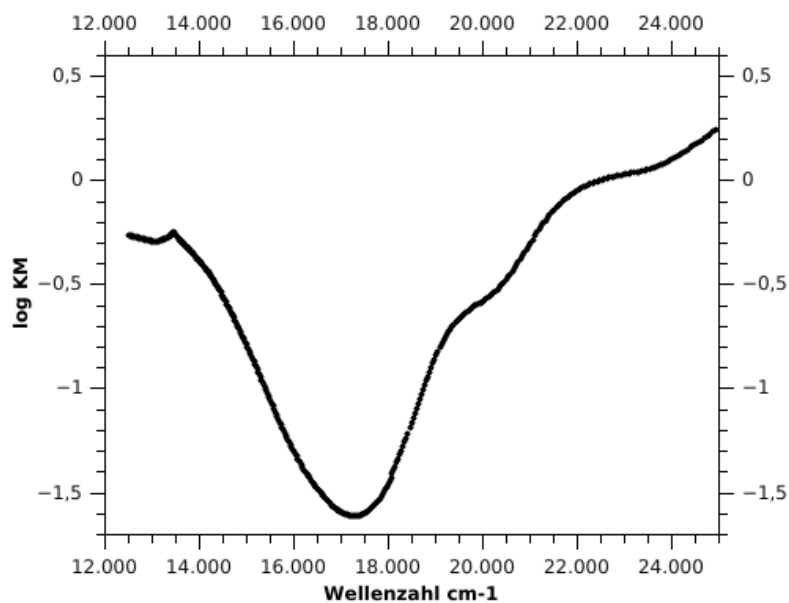


Abbildung 3.52: Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Nickel-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$, NiTiO_3 (44-ox) im sichtbaren Bereich, schwarz = Messwerte.

Nach Umrechnung der Messwerte der diffusen Reflexion mit der Kubelka-Munk-Gleichung sind in der Absorptionskurve mehrere Banden zu erkennen. Diese liegen etwa bei 13400 cm^{-1} , 19800 cm^{-1} und 22250 cm^{-1} . Die Werte stimmen erstaunlich gut mit denen von Reinen et al. [25] und DuMont et al. [38] für NiTiO_3 und $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ veröffentlichten Werten überein. Auch beim dotierten $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$ [54] und $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_5$ [55] sind die Absorptionsbanden bei ähnlichen Wellenzahlen zu erkennen und auch hier ist das farbgebende Ni^{2+} oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. So ist davon auszugehen, dass die Farbe im Nickel-haltigen Freudenbergit durch Ni^{2+} in oktaedrischer Sauerstoff-Atom-Koordination hervorgerufen wird.

Die Messung der diffusen Reflexion für die Cobalt-haltige Verbindung mit Freudenbergit-Strukturtyp ergab die in Abbildung 3.53 gezeigte Reflexionskurve. Probe 45-ox ($\text{Ti}:\text{Co} = 8:1$, $\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3) wurde untersucht. Abbildung 3.54 zeigt die mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung [20, 21] umgerechnete Absorptionskurve.

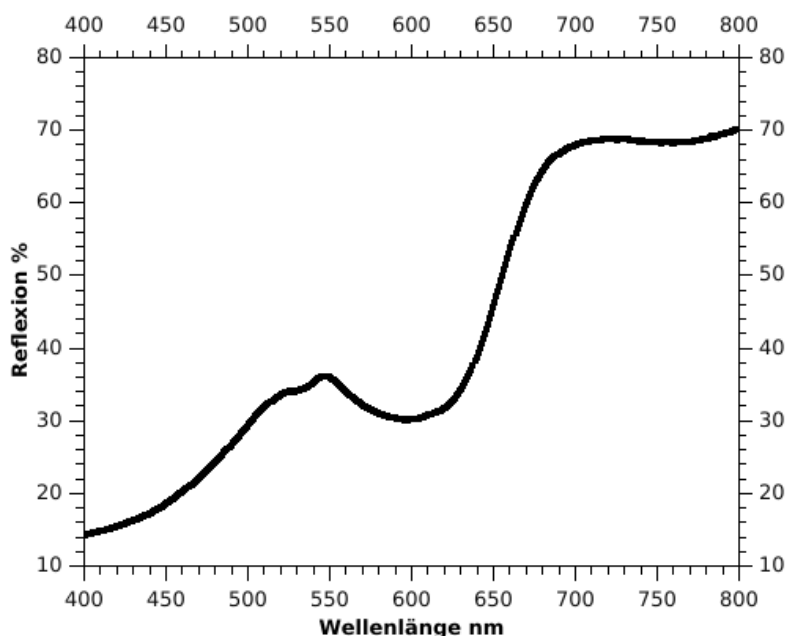


Abbildung 3.53: Diffuse Reflexion von Cobalt-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3 (45-ox) im sichtbaren Bereich, schwarz = Messwerte.

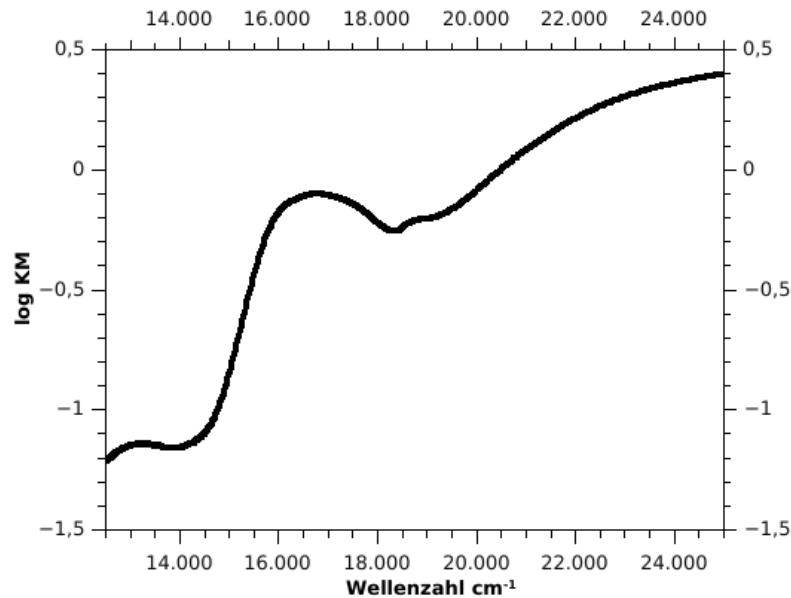


Abbildung 3.54: Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Cobalt-Freudenbergit, Na₂CoTi₇O₁₆, Rutil, CoTiO₃ (45-ox) im sichtbaren Bereich, schwarz = Messwerte.

Die Kurve der diffusen Reflexion für die Cobalt-haltige Probe 45-ox zeigt abnehmende Reflexion für Wellenlängen unter 670 nm mit einem kleineren Maximum bei etwa 540 nm im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Umrechnung der Messwerte dieser dunkelgrünen Pulverprobe mit Hilfe der Kubelka-Munk-Beziehung [20, 21] ergibt starke Absorptionsbanden bei etwa 16500 cm⁻¹ und bei etwa 22000 cm⁻¹. Diese lassen sich mit Kristallfeld-Übergängen von Co²⁺ in oktaedrischer Koordination mit Sauerstoff-Atomen erklären, wie es auch von CoTiO₃ [39,62], ZrTi_{0,95}Co_{0,05}O₄ [54] und Mg_{0,95}Ti_{0,95}Co_{0,1}O₅ [55] bekannt ist.

Auch für die Mangan-haltige Freudenbergit-Verbindung wurden Messungen mit diffuser Reflexion gemacht. Die Reflexionskurve von Probe 40-ox ($\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil) ist in Abbildung 3.55 zu sehen. Die mit der Kubelka-Munk-Gleichung [20, 21] umgerechnete Absorptionskurve zeigt Abbildung 3.56.

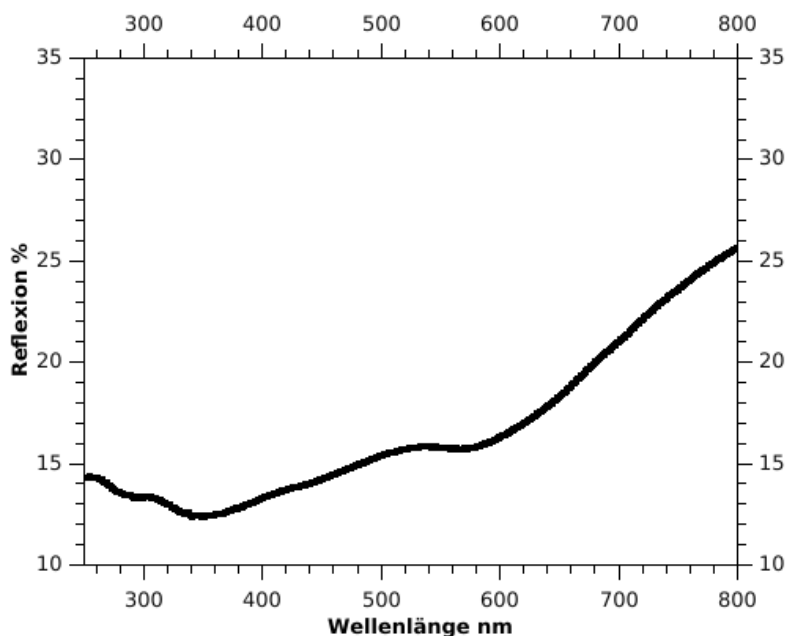


Abbildung 3.55: Diffuse Reflexion von Mangan-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil (40-ox), schwarz = Messwerte.

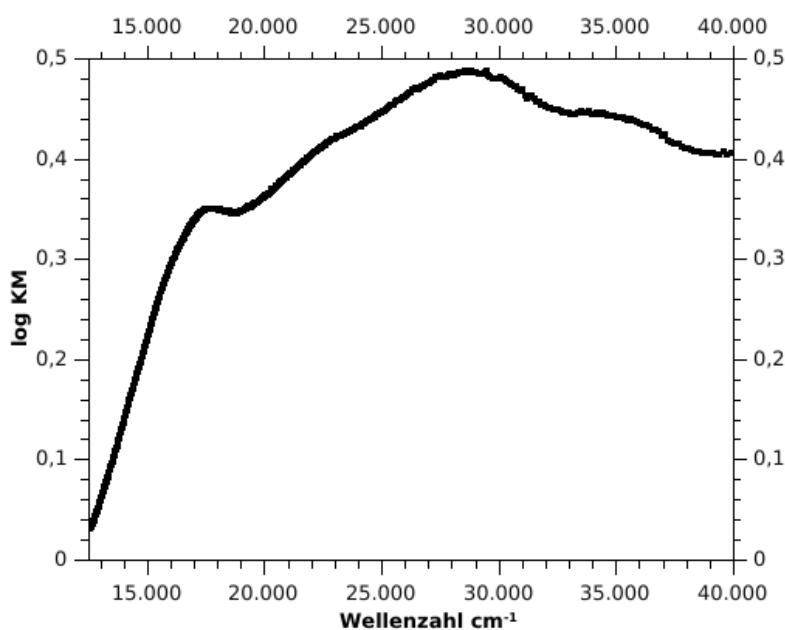


Abbildung 3.56: Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Mangan-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil (40-ox), schwarz = Messwerte.

Es ist zu erkennen, dass die Probe 40-ox über den gesamten gemessenen Bereich schlechte Reflexion beziehungsweise nach Umrechnung eine starke Absorption aufweist. Im Absorptionsspektrum sind einige Maxima bei etwa 17000 cm^{-1} , 22500 cm^{-1} , 29000 cm^{-1} und 35000 cm^{-1} zu erkennen. Dies spricht für eine oktaedrische Koordination von Mn^{2+} mit Sauerstoff-Atomen wie in $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ [54] oder auch $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_5$ [55].

Es konnte auch mit der diffusen Reflexion gezeigt werden, dass die in die Freudenbergit-Struktur eindotierten Metalle (Fe, Zn, Ni, Co, Mn) sich an den oktaedrisch mit Sauerstoff-Atomen koordinierten Titan-Atompositionen befinden. Die erhaltenen Absorptionskurven zeigen die typischen Bandenlagen der jeweils oktaedrisch koordinierten Chromophore (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) [6, 25, 38, 39, 54, 55, 61, 62].

3.5.3 Messungen der Farbe von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) nach CIE $L^*a^*b^*$ und CIE $L^*C^*h^\circ$ auf Lackkarten

Um die Farbe der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen mit Freudenbergit-Strukturtyp mit anderen Pigmenten ähnlicher Farbigkeit vergleichen zu können, wurden standardisierte Lackkarten mit einem Lack aus 0,45 g Pigment und 24,6 g Basislack (auf Lösungsmittelbasis) beschichtet. Eine Standard-Lackkarte besteht aus einem weißen Bereich, der dazu dient, die Farbigkeit beurteilen zu können, und aus einem schwarzen Bereich, der dazu dient, die Deckkraft des Farblackes zu beurteilen. Es wurden die calcinierten Proben 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, Rutil), SB14 (Ti:Ni = 7:1, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$), 45-ox (Ti:Co = 8:1, $\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3) und 40-ox (Ti:Mn = 8:1, $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil) durch ein $100\text{ }\mu\text{m}$ -Sieb gesiebt und im Lack mit einer Mischmaschine homogen verteilt. Dann wurden Lackkarten mit einer konstanten, dünnen Schicht Farblack beschichtet. Diese Lackkarten sind auf Abbildung 3.57 zu sehen. Ebenfalls ist eine unbeschichtete Standard-Lackkarte zum Vergleich gezeigt.

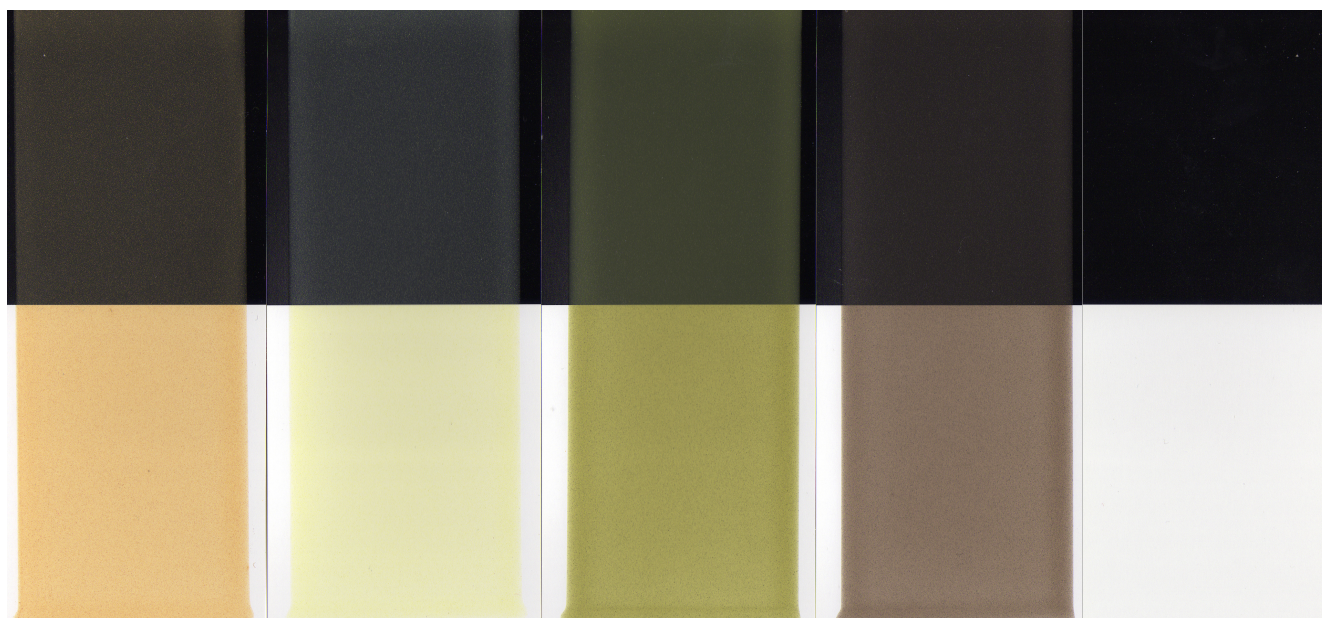


Abbildung 3.57: Farbkarten von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$), von links nach rechts: 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, Rutil), SB14 (Ti:Ni = 7:1, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$), 45-ox (Ti:Co = 8:1, $\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3), 40-ox (Ti:Mn = 8:1, $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil) und unbeschichtete Farbkarte zum Vergleich.

Die Farben der untersuchten Verbindungen ist auf den Farbkarten deutlich zu erkennen, insbesondere im vorher weißen Bereich der Lackkarte. Auch ist ein Deckvermögen der Pigmente zu erkennen. Die Oberfläche des Lackes ist sehr rau, was auf eine schlechte Benetzbarkeit der Pigmentpartikel mit dem Lack auf Lösungsmittelbasis schließen lässt. Eventuell wäre ein Lack auf Wasserbasis besser geeignet.

Die Pigmente auf den Lackkarten wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Pigmenten mit einem Chromameter CR-400 von Minolta gemessen. Es wurden die $L^*a^*b^*$ - und die $L^*C^*h^\circ$ -Koordinaten gemessen. Die gemessenen Daten sind in Tabelle 3.28 angegeben.

Tabelle 3.28: Messwerte der CIE $L^*a^*b^*$ - und die $L^*C^*h^\circ$ -Koordinaten von den Proben 41-ox-gew, SB14, 45-ox, 40-ox und einer unbeschichteten Lackkarte.

Probe	schwarzer Teil					weißer Teil				
	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
41-ox-gew	39,01	-1,50	6,43	6,60	103,08	90,19	2,80	33,18	33,30	85,18
	39,38	-1,49	6,67	6,83	102,58	90,24	2,81	33,28	33,40	85,17
	39,45	-1,43	6,71	6,86	102,06	90,30	2,77	33,16	33,27	85,22
	39,32	-1,44	6,54	6,69	102,46	90,14	2,93	33,62	33,75	85,02
Mittelwert	39,29	-1,47	6,59	6,75	102,55	90,22	2,83	33,31	33,43	85,15
SB14	38,58	-2,92	-0,81	3,03	195,60	96,73	-5,89	16,77	17,78	109,34
	38,61	-2,95	-0,69	3,03	193,20	96,68	-5,93	17,01	18,02	109,22
	38,56	-2,95	-0,76	3,05	194,43	96,72	-5,95	17,07	18,08	109,23
	38,65	-2,94	-0,73	3,03	193,95	96,71	-5,96	17,20	18,20	109,11
Mittelwert	38,60	-2,94	-0,75	3,04	194,30	96,71	-5,93	17,01	18,02	109,23
45-ox	42,73	-6,85	7,21	9,95	133,50	74,51	-7,33	27,34	28,30	105,01
	42,79	-6,88	7,21	9,97	133,62	74,35	-7,33	27,32	28,29	105,01
	43,04	-6,92	7,40	10,13	133,07	74,07	-7,37	27,59	28,55	104,96
	43,03	-6,98	7,45	10,21	133,13	73,11	-7,31	27,96	28,90	104,66
Mittelwert	42,90	-6,91	7,32	10,07	133,33	74,01	-7,34	27,55	28,51	104,91
40-ox	32,61	0,19	0,96	0,98	78,57	63,32	3,56	10,95	11,51	72,01
	32,50	0,19	0,94	0,96	78,42	63,16	3,53	10,95	11,50	72,14
	32,52	0,16	0,94	0,95	80,14	62,64	3,56	10,90	11,47	71,92
	32,52	0,16	0,89	0,91	79,64	62,47	3,57	10,96	11,53	71,96
Mittelwert	32,54	0,18	0,93	0,95	79,19	62,90	3,56	10,94	11,50	72,01
Lack- karte	24,85	0,28	-1,52	1,55	280,51	98,18	-0,28	-0,62	0,68	245,72
	24,76	0,26	-1,52	1,55	279,81	98,22	-0,32	-0,44	0,55	234,26
Mittelwert	24,81	0,27	-1,52	1,55	280,16	98,2	-0,3	-0,53	0,615	239,99

Probe 41-ox-gew ist phasenreines Eisen-Freudenbergit ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$). Die gemittelten Messwerte auf schwarzem Hintergrund sind $L^* = 39,29$, $a^* = -1,47$, $b^* = 6,59$, $C^* = 6,75$ und $h^\circ = 102,55$ und auf weißem Hintergrund $L^* = 90,22$, $a^* = 2,83$, $b^* = 33,31$, $C^* = 33,43$ und $h^\circ = 85,15$. Der L^* -Wert ist nahe denen einer unbehandelten Lackkarte, deshalb ist die Deckkraft der Substanz nicht sehr gut. Die a^* - und b^* -Werte sprechen für eine gelb, leicht rötliche Substanz, ebenso der h° -Wert. Die Sättigung ist nicht sehr stark, das heißt die Substanz ist nicht farbrein. Die Farbigkeit ist somit schlechter als die für Pseudo-Brookit-Pigmente, die mit $L^* = 33,0$, $a^* = 9,5$ und $b^* = 15,9$ auf keramischer Oberfläche (bei 700°C gebrannt) gemessen wurden, und auch industriell verwendete Eisenoxid-Pigmente besitzen eine bessere Farbigkeit [6].

Probe SB14, die Nickel-Freudenbergit ($\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$) enthält, ergibt bei schwarzem Hintergrund die Messwerte $L^* = 38,60$, $a^* = -2,94$, $b^* = -0,75$, $C^* = 3,04$ und $h^\circ = 194,30$ und vor weißem Hintergrund die Werte $L^* = 96,71$, $a^* = -5,93$, $b^* = 17,01$, $C^* = 18,02$ und $h^\circ = 109,23$. Der L^* -Wert entspricht einer hellen, nicht gut deckenden Substanz. Die Werte von a^* , b^* und h° geben den gelben Farbton mit grünem Stich wieder. Der C^* -Wert spricht für eine geringe Farbsättigung dieser Substanz. Dieses Pigment hat eine ähnliche Farbigkeit wie bereits untersuchte Titanhaltige Oxid-Pigmente. So hat mit Nickel dotiertes MgTiO_5 oder auch $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$ [54, 55]

auf gebrannten Keramikplatten ähnliche gelb-Farbwerte. Diese reichen aber nicht an das kommerziell genutzte Gemisch aus Praseodym- und Vanadium-dotiertem Zirkoniumoxid heran [54]. Die dreiphasige Probe 45-ox ($\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3) zeigt bei schwarzem Hintergrund $L^* = 42,90$, $a^* = -6,91$, $b^* = 7,32$, $C^* = 10,07$ und $h^\circ = 133,33$ und bei weißem Hintergrund $L^* = 74,01$, $a^* = -7,34$, $b^* = 27,55$, $C^* = 28,51$ und $h^\circ = 104,91$. Beim L^* -Wert ist zu erkennen, dass die Substanz recht gut deckt und dunkel ist. Die a^* , b^* und h° -Werte sprechen für eine grünlich-gelbe Substanz, der C^* -Wert zeigt eine schwache Sättigung. Die Farbwerte sind für das synthetisierte Gemisch besser als die in der Literatur beschriebenen für $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_4$ [54] und $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,1}\text{O}_5$ [55], ähneln aber denen von $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$ [54]. Welchen Anteil die einzelnen Phasen an der Farbe haben, ist noch nicht geklärt.

Für die Probe 40-ox, die aus einem Phasengemisch von $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$ und Rutil besteht, werden als gemittelte Messwerte auf schwarzem Hintergrund $L^* = 32,54$, $a^* = 0,18$, $b^* = 0,93$, $C^* = 0,95$ und $h^\circ = 79,19$ erhalten. Auf weißem Hintergrund werden $L^* = 62,90$, $a^* = 3,56$, $b^* = 10,94$, $C^* = 11,50$ und $h^\circ = 72,01$ erhalten. Der L^* -Wert zeigt, dass es sich um eine dunkle Substanz handelt. Der C^* -Wert spricht für eine geringe Sättigung der Farbe (Reinheit) und aus den a^* -, b^* - und h° -Werten kann auf grau-braun-gelb geschlossen werden.

Zusammengefasst ist das Mangan-haltige Freudenbergit dunkel-graubraun mit gelben Stich und deckt nicht gut. Dies passt gut mit der optischen Wahrnehmung zusammen. Die Farbe des Mangan-haltigen Freudenbergit ähnelt denen von $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ [54] und $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_5$ [55] in gebrannter Glasur auf Keramikplatten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Farben in der verwendeten Lackzubereitung nicht gut decken und die Farbtöne nicht sehr rein sind. Bei den einphasigen Proben bzw. der, die Rutil als einzige Nebenphase enthält, ist anzunehmen, dass die $L^*a^*b^*$ -Werte für die jeweilige Freudenbergit-Verbindung ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$) charakteristisch sind. Bei dem Cobalt-haltigen Phasengemisch ist nicht sicher davon auszugehen, dass die Farbe nur durch die Freudenbergit-Verbindung geprägt ist, da auch CoTiO_3 farbig ist. Deshalb stellt sich die Frage, welche Phase die Farbe wie stark beeinflusst.

Es ist anzunehmen, dass eine geringere Partikelgröße als $100\text{ }\mu\text{m}$ und eventuell ein auf Wasser basierender Lack eine bessere Deckkraft und einen intensiveren Farbeindruck hervorrufen können.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese farbiger Titanate. Hierzu konnte ein eisenhaltiges Natriumtitanat mit verschiedenen Eisengehalten durch Copräzipitation mit anschließender thermischer Behandlung hergestellt werden. Es zeigte sich, dass das Produkt isotyp zu einer als Freudenbergit bezeichneten Verbindung kristallisiert. In dieser Verbindung wurde Eisen durch andere Metalle substituiert (Zn, Co, Ni und Mn).

Die Struktur von Natrium-Eisentitanat konnte auf der Basis des Strukturmodells von $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] bestimmt werden. Synchrotron-Pulverdaten wurden hierzu mittels Rietveld-Verfeinerung angepasst. Für das eingesetzte Verhältnis von Titan zu Eisen = 3:1 (Probe 41-ox-100h) wurde die Summenformel aus der Verfeinerung zu $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ abgeleitet.

Die Synchrotron-Pulverdaten von Zink-substituierten Natriumtitanat konnte ebenfalls mit einer Rietveld-Verfeinerung auf Basis des Freudenbergit-Strukturtyps angepasst werden. Die Summenformel $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den eingesetzten Mengen überein.

Die phasenreinen Verbindungen von Cobalt, Nickel und Mangan konnten durch Abwandlung der Bedingungen der Copräzipitation erhalten werden. Dazu wurde statt Wasser ein Gemisch aus Ethanol und Wasser oder reines Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Die Zusammensetzung konnte aus der Rietveld-Verfeinerung der Struktur bestimmt werden, die Summenformeln lauten $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$. Die Kristallstrukturen wurden bestimmt und beschrieben. Ein Vergleich der Strukturmerkmale der verschiedenen Titanate war möglich.

Am Beispiel von $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ wurde die Stabilität von Verbindungen dieses Strukturtyps mit Thermoanalyse bis 1300 °C an Luft untersucht. Es kam zu keiner Phasenumwandlung, Zersetzung oder Reaktion. Dies bestätigten auch die Daten der Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie bis 800 °C. Ebenfalls mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation von Eisen-Freudenbergit bei etwa 650 °C beginnt.

Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Spektroskopie konnten die Homogenität und Partikelgröße von Eisen-, Zink- und Mangan-substituierten Natriumtitanaten beschrieben und die Metall/Metall-Verhältnisse bestimmt werden. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den aus der Pulverdiffraktometrie erhaltenen und den durch die Einwaage bei der Synthese vorgegebenen Mengen überein. Ebenfalls konnte die homogene Verteilung der enthaltenen Elemente einer Eisen-substituierten Natriumtitanat-Probe mit einer durch EDS erstellten Elementverteilung gezeigt werden.

Die meisten in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp erwiesen sich als farbige. Die Proben wurden mit diffuser Reflexion vermessen und die erhaltenen Messwerte in Absorptionsspektren umgerechnet.

Durch Vergleich der Lage der Absorptionsbanden mit den bekannten Banden für Titan-Chromophor-Verbindungen [6, 25, 38, 39, 54, 55, 61, 62] konnte für die Spektren der Verbindungen mit Eisen, Zink, Nickel, Cobalt und Mangan die oktaedrische Koordination der farbgebenden Kationen (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) auf Titan-Atompositionen durch Sauerstoff bestätigt werden.

Durch die Messung der Farbe und der Auswertung nach dem $L^*a^*b^*$ - beziehungsweise $L^*C^*h^*$ -

System und dem Vergleich der erhaltenen Messwerte mit den in der Literatur beschriebenen Titanaten $\text{ZrTi}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{M}_{0,1}\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ und Mn) [54, 55] und Pseudobrookit (Fe_2TiO_5) [6] konnte die Farbigkeit eingeordnet werden. In den meisten Fällen war die Farbigkeit im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Pigmenten [6, 54, 55] schlechter in Bezug auf Deck- und Leuchtkraft sowie bezüglich des Farbeindrucks. Das Mangan-haltige Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ist in dieser Hinsicht besser und ähnelt in seinen Farbeigenschaften denen von $\text{ZrTi}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ [54] und $\text{Mg}_{0,95}\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_5$ [55] in gebrannter Glasur auf Keramikplatten.

Wenn die gewünschten Eigenschaften für anorganische Pigmente (nicht toxisch, chemisch und physikalisch stabil, brilliant farbig, gut zu verarbeiten) als Maß genommen werden, erfüllen Verbindungen vom Freudenbergit-Strukturtyp das Stabilitätskriterium bezüglich oxidierenden Gasen und hoher Temperatur. Die Darstellung ist unkompliziert und auch im größeren Maßstab möglich. Die Strukturen der Verbindungen sind nun bekannt und durch Variation des eindotierten Metalls und dem Dotierungsgrad kann die Farbe variiert werden. Leider sind die Farben nicht brilliant und die Benetzbarkeit der Pigmente in Lösungsmittel-basiertem Lack muss noch optimiert werden.

Wenn Verbindungen mit Freudenbergit-Strukturtyp, wie in dieser Arbeit vorgestellt, als Pigment verwendet werden sollen, muss geprüft werden, ob die Farbigkeit und Deckkraft erhöht werden kann. Dies könnte durch die Variation der Synthese geschehen um kleinere Partikel zu erhalten. Um die Stabilität auch in anderen Anwendungsmedien zu untersuchen, sollten thermisch behandelte Proben auf standardisierte Keramikplatten mit unterschiedlichen Glasuren gebrannt werden. Dies ermöglicht auch eine bessere Vergleichbarkeit mit bekannten Titanat-Pigmenten [6, 54, 55].

Um die Farbigkeit zum gewünschten Farbeindruck zu beeinflussen, wäre eine Co-Dotierung mit mehreren Metallen denkbar. Ebenso könnten auf diesem Wege weitere Eigenschaften (u.a. thermische, elektrische und magnetische) der Pigmente mit Freudenbergit-Struktur beeinflusst werden. Dies könnte zu einer vorteilhaften Kombination von Farbe (Buntpigmente) und Eigenschaften (Funktionelle Pigmente) führen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Links = Nickeltitangelb, Rechts = Chromtitangelb, Mitte = Mischung von Nickeltitangelb und Chromtitangelb [3].	7
2.1	Schema des Versuchaufbaus.	9
2.2	Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion.	10
2.3	Zwei Pulverdiffraktometer STADI P	11
2.4	Heizelement für den Ofen des Pulverdiffraktometers STADI P	11
2.5	Ofen für das Pulverdiffraktometer STADI P	12
2.6	Schematische Zeichnung eines Gerätes für die DTA	16
2.7	Schematische Zeichnung eines Gerätes für die TG.	16
3.1	Pulverdiffraktogramme von Probe 41-ox-100h und 41-ox-LT25 (Eisen-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), schwarz = 41-ox-100h, blau = 41-ox-LT25, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].	24
3.2	Röntgenpulverdiffraktogramme von Probe 34-ox und 41-ox (Eisen-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), schwarz = 34-ox, blau = 41-ox, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9] und grün = Reflexlagen und -intensitäten von Natriumchlorid [40].	25
3.3	Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe SB7-ox, schwarz = SB7-ox, blau = Reflexlagen und -intensitäten von Pseudo-Brookit [41], rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9] und grün = Reflexlagen und -intensitäten von Rutil [42].	26
3.4	Variation der Farbe mit dem Eisengehalt in Eisen-Freudenbergit, der Eisengehalt nimmt von links für 38-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) über 41-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), 34-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), 39-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), 37-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_{1,14}\text{Ti}_{6,86}\text{O}_{16}$) nach rechts 32-ox ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) ab.	28
3.5	Röntgenpulverdiffraktogramm von FP-2, Hollandit, $\text{K}_{1,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{7,2}\text{O}_{16}$, schwarz = Diffraktogramm, blau = Reflexlagen und -intensitäten von Kalium-Magnesium-Hollandit [45], rot = Reflexlagen und -intensitäten von Rutil [42], grün = Reflexlagen und -intensitäten von Pseudo-Brookit [41].	29
3.6	Röntgenpulverdiffraktogramm von mit Formiergas thermisch behandeltem Eisen-Freudenbergit, 34-red schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].	31
3.7	Röntgenpulverdiffraktogramm der Produkte nach Reaktion von TiO_2 , Fe_2O_3 und Na_2CO_3 (FP-3), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Hämatit [46], grün = Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Na}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{1,2}\text{O}_4$ [47].	32
3.8	Gandolfiaufnahme des Kristalls aus dem Gasphasentransport der Oxide (VK3), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Pseudo-Brookit [41].	34
3.9	Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe 41-ox-190h, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten Eisen-Freudenbergit [9].	35

3.10	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramme in Guinier-Darstellung, gezeigt ist die Kristallisation des gefällten Präzipitats 41, Aufheizen von N = 1 (50 °C) bis N = 15 (850 °C), Abkühlen von N = 15 (850 °C) bis N = 21 (350 °C).	36
3.11	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats 41 bei 100 °C, schwarz = Diffraktogramm, blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40]. .	37
3.12	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats 41 bei 700 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].	37
3.13	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats 41 bei 350 °C (beim Abkühlen), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].	38
3.14	Auftragung der Gitterparameter von NaCl mit linearer Regression, $R^2 = 0,9961$, Standardabweichung = 0,701.	39
3.15	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramme in Guinier-Darstellung (Probe 41-ox), Aufheizen von N = 1 (50 °C), N = 2 (100 °C) bis N = 9 (800 °C), Abkühlen von N = 9 (800 °C) bis N = 13 (400 °C).	40
3.16	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramm der Probe 41-ox bei 100 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Anatas [51].	40
3.17	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramm der Probe 41-ox bei 700 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Anatas [51].	41
3.18	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktogramm der Probe 41-ox bei 800 °C, schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von Anatas [51].	41
3.19	Rasterelektronenmikroskopbilder von Probe 41-ox-gew., Eisen-Freudenbergit ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), links oben 50-fache Vergrößerung (Skala = 500 μm), rechts oben 450-fache Vergrößerung (Skala = 50 μm), links unten 800-fache Vergrößerung (Skala = 20 μm), rechts unten 7500-fache Vergrößerung (Skala = 5 μm), Pulverprobe mit Gold beschichtet.	43
3.20	Verteilung von Natrium (oben rechts), Titan (unten links) und Eisen (unten rechts) in Probe 31-ox-T ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43]) und das Sekundär-Elektronen-Bild (oben links, 1 x 1 mm).	45
3.21	DTA/TG-Messung von Eisen-Freudenbergit (41-ox-190h) (Aufheizkurven), blau = Massenänderung in %, schwarz = Wärmeänderung in μV pro mg Probe.	46
3.22	Röntgenpulverdiffraktogramm von Eisen-Freudenbergit (Probe 41-ox-190h) nach der DTA/TG-Messung, schwarz = gemessen, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Eisen-Freudenbergit [9].	47
3.23	Pulverdiffraktogramm (Synchrotrondaten) von Eisen-Freudenbergit ($\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) (Probe 41-ox-100h), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz. . . .	49
3.24	Elementarzelle von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = kanten-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Eisen-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	52

3.25	Elementarzelle von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = ecken-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Eisen-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	52
3.26	Elementarzelle von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	53
3.27	Elementarzelle von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Eisen-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	53
3.28	Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe SB6 (Ti:Zn - 7:1), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Eisen-Freudenbergit [9].	57
3.29	Rasterelektronenmikroskopbilder von Probe SB6, Zink-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_2\text{ZnTi}_7\text{O}_{16}$), links oben 400-fache Vergrößerung (Skala = 200 μm), rechts oben 800-fache Vergrößerung (Skala = 20 μm), links unten 7500-fache Vergrößerung (Skala = 5 μm), Pulverprobe mit Gold beschichtet.	58
3.30	Pulverdiffraktogramm (Synchrotrondaten) von Zink-substituiertem Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$) (Probe SB6), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.	60
3.31	Elementarzelle von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Zink-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = kanten-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Zink-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	63
3.32	Elementarzelle von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Zink-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = ecken-verknüpfte Koordinationspolyeder der Titan- / Zink-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	63
3.33	Elementarzelle von $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Zink-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	64
3.34	Pulverdiffraktogramm von SB27 (Ti:Mn = 13:3), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].	69
3.35	Pulverdiffraktogramm von SB14 (Ti:Ni = 7:1), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].	70
3.36	Pulverdiffraktogramm von SB17 (Ti:Co = 6:1), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9].	71
3.37	Pulverdiffraktogramm von 35-ox (Ti:Cu = 13:3), schwarz = Diffraktogramm, rot = Reflexlagen und -intensitäten von Freudenbergit [9], blau = Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43], grün = Reflexlagen und -intensitäten von NaCl [40].	72

3.38 Pulverdiffraktogramm von SB1 (Ti:Sn = 3:1), schwarz = Diffraktogramm, blau = Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43], rot = Reflexlagen und -intensitäten von Sn_2O_3 [59].	73
3.39 Rasterelektronenmikroskopbilder von Probe 40-ox, Mangan-substituierten Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp und Rutil, links oben 400-fache Vergrößerung (Skala = $50\text{ }\mu\text{m}$), rechts oben 800-fache Vergrößerung (Skala = $20\text{ }\mu\text{m}$), links unten 7500-fache Vergrößerung (Skala = $5\text{ }\mu\text{m}$), Pulverprobe mit Gold beschichtet.	74
3.40 Pulverdiffraktogramm von SB14, Nickel-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$, mit NaCl als Nebenphase), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.	77
3.41 Pulverdiffraktogramm von SB17, Cobalt-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.	77
3.42 Pulverdiffraktogramm von SB27, Mangan-substituiertes Natriumtitanat vom Freudenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$), schwarz = gemessen, rot = berechnet, grau = Differenz.	78
3.43 Elementarzelle von $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Nickel-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	83
3.44 Elementarzelle von $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Cobalt-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, hellblau = Koordinationspolyeder der Natrium-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	84
3.45 Elementarzelle von $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$, schwarz / grün = Titan- / Mangan-Atome, rot = Natrium-Atome, blau = Sauerstoff-Atome, oliv = Koordinationspolyeder der Titan- / Mangan-Atome (die Auslenkungsparameter wurden mit 80% Wahrscheinlichkeit gezeichnet).	85
3.46 Diffuse Reflexion von Eisen-Freudenbergit-Proben, schwarz = 32-ox (Ti:Fe = 16:1), blau = 37-ox (Ti:Fe = 6:1) und grün = 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1).	88
3.47 Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Eisen-Freudenbergit-Proben im sichtbaren Bereich, schwarz = 32-ox (Ti:Fe = 16:1), blau = 37-ox (Ti:Fe = 6:1) und grün = 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1).	88
3.48 Diffuse Reflexion von Zink-Freudenbergit, $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ (Probe SB6), schwarz = Messwerte.	90
3.49 Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Zink-Freudenbergit, $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ (Probe SB6), schwarz = Messwerte.	90
3.50 Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Zink-Freudenbergit, $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ (SB6) und Rutil, TiO_2 , schwarz = Messwerte SB6, rot = Messwerte TiO_2	91
3.51 Diffuse Reflexion von Nickel-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$, NiTiO_3 (44-ox), schwarz = Messwerte.	92
3.52 Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Nickel-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$, NiTiO_3 (44-ox) im sichtbaren Bereich, schwarz = Messwerte.	92
3.53 Diffuse Reflexion von Cobalt-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3 (45-ox) im sichtbaren Bereich, schwarz = Messwerte.	93

3.54 Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Cobalt-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3 (45-ox) im sichtbaren Bereich, schwarz = Messwerte.	94
3.55 Diffuse Reflexion von Mangan-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil (40-ox), schwarz = Messwerte.	95
3.56 Kubelka-Munk-Absorptionskurven von Mangan-Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil (40-ox), schwarz = Messwerte.	95
3.57 Farbkarten von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (M = Fe, Ni, Co, Mn), von links nach rechts: 41-ox-gew (Ti:Fe = 3:1, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, Rutil), SB14 (Ti:Ni = 7:1, $\text{Na}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$), 45-ox (Ti:Co = 8:1, $\text{Na}_2\text{CoTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil, CoTiO_3), 40-ox (Ti:Mn = 8:1, $\text{Na}_2\text{MnTi}_7\text{O}_{16}$, Rutil) und unbeschichtete Farbkarte zum Vergleich.	97

Tabellenverzeichnis

1.1	Unterscheidung der Pigmente nach Farbe und Farbeffekten	6
3.1	Übersicht der Eisen-Freundenbergit-Ansätze.	20
3.2	Thermische Behandlung von Eisen-Freundenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	23
3.3	Variationen bei der Fällung von Eisen-Freundenbergit und erhaltene Phasen.	24
3.4	Variation des Eisengehalts und Farbe der Eisen-Freundenbergit-Proben.	27
3.5	Produkte der Umsetzung mit verschiedenen Basen.	28
3.6	Reduktion mit Formiergas von thermisch nicht behandeltem und calciniertem Eisen-Freundenbergit mit verschiedenen Eisengehalten.	30
3.7	Reaktionsbedingungen und Produkte für die hydrothermale Synthese.	33
3.8	Ergebnisse der Umsetzung unter Transportbedingungen zur Herstellung von Eisen-Freundenbergit.	34
3.9	Gitterparameter von NaCl bei 100 °C, 350 °C und 700 °C sowie die Literaturdaten für NaCl [40, 50].	38
3.10	Gitterparameter von Eisen-Freundenbergit (Probe 41) bei 350 °C und 700 °C sowie von Eisen-Freundenbergit bei Raumtemperatur.	39
3.11	Gitterparameter von Eisen-Freundenbergit (Probe 41-ox) bei 100 °C, 700 °C und 800 °C sowie Synchrotron-Pulverdaten von Eisen-Freundenbergit.	42
3.12	Messwerte der ED-Spektroskopie von unterschiedlichen Teilchen der Probe 41-ox-gew. ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$).	44
3.13	Messwerte der ED-Spektroskopie über die gerasterte Fläche von Probe 31-ox-T ($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) gemittelt und drei Punktmessungen.	45
3.14	Vergleich der Daten von $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [9] und $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ [diese Arbeit], ($y/b = 0$).	50
3.15	Abstände und Winkel in Eisen-Freundenbergit ($\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$).	51
3.16	Übersicht der Zink-Freundenbergit-Ansätze.	55
3.17	Variation des Zinkgehalts der Zink-substituierten Natriumtitanat-Proben vom Freundenbergit-Strukturtyp.	56
3.18	Messwerte der ED-Spektroskopie von unterschiedlichen Teilchen der Probe SB6.	59
3.19	Vergleich von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ und $\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, ($y/b = 0$).	61
3.20	Abstände und Winkel in Zink-substituierten Natriumtitanat vom Freundenbergit-Strukturtyp ($\text{Na}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$).	62
3.21	Übersicht der Ansätze zur Synthese von $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Co, Cu, Sn, Al, Zr}$).	65
3.22	Identifizierung von kristallinen Phasen in verschiedenen Ansätzen $\text{Na}_2\text{M}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Co, Cu, Sn, Al, Zr}$).	67
3.23	Messwerte der ED-Spektroskopie von unterschiedlichen Teilchen der Probe 40-ox.	75
3.24	Vergleich von $\text{Na}_{1,8}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$ (SB14), $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$ (SB17) und $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$ (SB27), ($y/b = 0$).	78
3.25	Abstände und Winkel in Nickel-substituierten Natriumtitanat vom Freundenbergit-Strukturtyp (SB14, $\text{Na}_{1,56}\text{Ni}_{1,1}\text{Ti}_{6,9}\text{O}_{16}$).	80

3.26 Abstände und Winkel in Cobalt-substituierten Natriumtitanat vom Freudenbergit- Strukturtyp (SB17, $\text{Na}_{1,96}\text{Co}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$).	81
3.27 Abstände und Winkel in Mangan-substituierten Natriumtitanat vom Freudenbergit- Strukturtyp (SB27, $\text{Na}_{1,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_{6,2}\text{O}_{16}$).	82
3.28 Messwerte der CIE $L^*a^*b^*$ - und die $L^*C^*h^\circ$ -Koordinaten von den Proben 41-ox-gew, SB14, 45-ox, 40-ox und einer unbeschichteten Lackkarte.	98

Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, Anorganische Chemie, 5. Auflage, de Gruyter, Berlin, 2002.
- [2] G. Buxbaum, G. Pfaff (Hrsg.), Industrial Inorganic Pigments, Wiley VCH, Weinheim, 2005.
- [3] H. Endriß, Farbe + Lack 95 (1989) 494–495.
- [4] I. Ressler, Kunststoffe 78 (1988) 516–519.
- [5] H. Smith, High Performance Pigments, Wiley VCH, Weinheim, 2002.
- [6] M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, G. Gasparotto, D. M. Tobaldi, Solid State Sci. 9 (2007) 362–369.
- [7] G. Frenzel, Neues Jahrb. Min. Mh. (1961) 12–23.
- [8] D. McKie, Z. Kristallogr. 119 (1963) 157–160.
- [9] T. Ishiguro, K. Tanaka, F. Marumo, M. G. M. U. Ismail, S. Hirano, S. Somiya, Acta Cryst. B 34 (1978) 255–256.
- [10] International Centre for Diffraction Data, PDF-2 Release 2001, Sets 1-51 plus 70-89 (2001).
- [11] STOE & Cie GmbH, Stadi-P Broschüre Rev.2, abgerufen am 27.09.2012.
- [12] H. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2(2) (1969) 65–71.
- [13] H. Rietveld, Z. Kristallogr. 225 (2010) 545–547.
- [14] Bruker AXS, Topas 4.2, Bruker AXS (2009).
- [15] R. J. Roderick, R. X. Fischer, J. Appl. Cryst. 23 (1990) 462–468.
- [16] H. Stanjek, W. Häusler, Hyperfine Interact. 154 (2004) 107–119.
- [17] M. Knapp, C. Baehtz, H. Ehrenberg, H. Fuess, J. Synchrotron Radiat. 11 (2004) 328–334.
- [18] M. Knapp, V. Joco, C. Baehtz, H.H. Brecht, A. Berghaeuser, H. Ehrenberg, H. von Seggern, H. Fuess, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 521 (2004) 565–570.
- [19] http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/b2/beamline_layout/index_eng.html (07.05.2012).
- [20] P. Kubelka, F. Munk, Z. techn. Physik 11a (1931) 593–601.
- [21] P. Kubelka, J. opt. Soc. Am. 38 (1948) 448–457.
- [22] J. Li, Z. Chen, X. X. Wang, D. M. Proserpio, J. Alloy. Compd. 262 (1997) 28–33.
- [23] G. Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag, Berlin, 1969.

-
- [24] G. Kortüm, D. Oelkrug, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 600–609.
- [25] D. Reinen, *Ber. Bunsenges.* 69 (1965) 82–87.
- [26] CIE, ISO 11664-4:2008(E)/CIE S 014-4/E:2007, *CIE Colorimetry - Part 4: 1976 L*a*b* Colour Space* (2007).
- [27] G. Pfaff, *Spezielle Effektpigmente*, Vincentz Network, Hannover, 2007.
- [28] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [29] S. Andersson, A.D. Wadsley, *Acta Cryst.* 15 (1962) 201–206.
- [30] D. McKie, J. V. P. Long, *Z. Kristallogr.* 132 (1970) 157–160.
- [31] G. Bayer, W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* 121 (1965) 9–13.
- [32] N. Sh. Safiullin, E. K. Belyaev, *J. Appl. Chem. UDSSR* 40 (1967) 1866–1871.
- [33] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, A. Major, *Nature* 278 (1979) 219–223.
- [34] S. E. Kesson, A. E. Ringwood, *Nucl. Chem. Waste Man.* 2 (1981) 53.
- [35] S. Luo, L. Li, B. Tang, D. Wang, *Waste Manage.* 18 (1998) 55–59.
- [36] E. R. Vance, P. J. Angel, D. J. Cassidy, M. W. A. Stewart, M. G. Blackford, P. A. McGlinn, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1576–1580.
- [37] C. Martschinke, *Bachelor-Thesis*, Technische Universität Darmstadt (2010).
- [38] O. Schmitz-DuMont, H. Kasper, *Mh. Chem.* 95 (1964) 1433–1449.
- [39] O. Schmitz-DuMont, H. Kasper, *Mh. Chem.* 96 (1965) 922–931.
- [40] H.E. Swanson, R.K. Fuyat, *Natl. Bur. Stand.(U.S.) Circ.* 539 (1953) 41.
- [41] M. Hamelin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1958) 1559.
- [42] *Natl. Bur. Stand.(U.S.) Monogr.* 25 (1969) 83.
- [43] W. A. England, J. B. Goodenough, P. J. Wiseman, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 289–299.
- [44] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmidt-Beurmann, *J. Solid State Chem.* 134 (1997) 170.
- [45] H. P. Weber, H. Schulz, *Solid State Ionics* 9 (1983) 1337.
- [46] *Natl. Bur. Stand.(U.S.) Monogr.* 25 (1981) 37.
- [47] A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, E. Moran, M. A. Alario-Franco, U. Amador, *Solid State Ionics* 86 (1996) 811.
- [48] STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPOW*, Version 1.10 (2002).
- [49] E. L. Belokoneva, Yu. Ya. Smirnitskaya, *Kristallografiya* 28 (1993) 83.

-
- [50] L.L. Boyer, Phys. Rev. Let. 42 (1979) 584–587.
- [51] E. Sanchez, T. Lopez, R. Gomez, A. M. Bukhimi, O. J. Novaro, J. Solid State Chem. 122 (1996) 309.
- [52] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- [53] B. H. Toby, J. Appl. Cryst. 34 (2001) 210–213.
- [54] M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, J. Solid State Chem. 179 (2006) 233–246.
- [55] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Gasparotto, D. M. Tobaldi, J. Solid State Chem. 180 (2007) 3196–3210.
- [56] R. D. Shannon, Acta Cryst. A 32 (1976) 751–761.
- [57] Natl. Bur. Stand.(U.S.) Monogr. 25 (1981) 54.
- [58] Natl. Bur. Stand.(U.S.) Monogr. 25 (1966) 13.
- [59] G. Murken, M. Trömel, Z. Anorg. Allg. Chem. 397 (1973) 117–126.
- [60] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, C. Hubbard, Powder Diffr. 1986 (1986) 275.
- [61] S. Marfunin, Physics of Minerals and Inorganic Materials, Springer Verlag, Berlin, 1979.
- [62] P. C. Pina, L. C. Salcedo, E. Carreto, Key Eng. Mat. 216-213 (2002) 67–70.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des
Datenschutzes nicht enthalten


Gerd Bruhn
Pfungstädter Str. 35
64347 Griesheim

13. Dezember 2012

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Gerd Bruhn



Gerd Bruhn
Pfungstädter Str. 35
64347 Griesheim

13. Dezember 2012

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Gerd Bruhn
